

UNIVERSITÉ DE PARIS
FACULTÉ DE PHARMACIE
Série U. N° 62

CONTRIBUTION A L'ANALYSE
DES
DÉRIVÉS SULFONÉS
MOUILLANTS

THÈSE
POUR L'OBTENTION DU DIPLÔME DE
Docteur de l'Université de Paris
(PHARMACIE)

présentée et soutenue le 1942

PAR

Gabriel COURTOIS

Lauréat de la Faculté de Pharmacie de Paris

JURY { MM. PICON, *Président.*
FLEURY, *Professeur.*
BEDEL, *Maître de Conférences.*

PARIS
JOUVE & C^{ie}, ÉDITEURS
15, RUE RACINE, 15

1942

FACULTÉ DE PHARMACIE DE PARIS

Nom du Candidat : **COURTOIS.**

Prénom : **Gabriel.**

Date de la soutenance :

Numéro d'ordre :

COURTOIS (Gabriel). — Contribution à l'analyse des Dérivés sulfonés mouillants. — *Paris, Jouve et Cie, 1942, in-8°, 100 p.*

Th. Pharm. Paris, 1942, N° 62.

COURTOIS (Gabriel). — Contribution à l'analyse des Dérivés sulfonés mouillants. — *Paris, Jouve et Cie, 1942, in-8°, 100 p.*

Th. Pharm. Paris, 1942, N° 62.

COURTOIS (Gabriel). — Contribution à l'analyse des Dérivés sulfonés mouillants. — *Paris, Jouve et Cie, 1942, in-8°, 100 p.*

Th. Pharm. Paris, 1942, N° 62.

COURTOIS (Gabriel). — Contribution à l'analyse des dérivés sulfonés mouillants. — *Paris, Jouve et Cie, 1942, in-8°, 100 p.*

Th. Pharm. Paris, 1942, N° 62.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551820_0017

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Série U. N° 62

CONTRIBUTION A L'ANALYSE
DES
DÉRIVÉS SULFONÉS
MOUILLANTS

THÈSE

POUR L'OBTENTION DU DIPLÔME DE

Docteur de l'Université de Paris
(PHARMACIE)

présentée et soutenue le

1942

PAR

Gabriel COURTOIS

Lauréat de la Faculté de Pharmacie de Paris

JURY { MM. PICON, *Président.*
FLEURY, *Professeur.*
BEDEL, *Maître de Conférences.*

PARIS

JOUBE & C^{ie}, ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

1942

Personnel de la Faculté de Pharmacie de Paris

ADMINISTRATION

MM. DAMIENS, *Doyen*, O. ✱, 
H. HERISSEY, *Assesseur*, O. ✱, 
H. J. LIONNET, *Secrétaire*, 

PROFESSEURS

MM. DAMIENS, O. ✱, 	Chimie minérale.
HERISSEY, O. ✱, 	Chimie biologique.
SOMMELET, ✱, 	Chimie organique.
FABRE, ✱, 	Toxicologie.
LAUNOY, O. ✱, 	Zoologie.
DELABY, ✱, 	Pharmacie chimique.
PICON, ✱, 	Physique.
MASCRE, ✱, 	Histoire naturelle des médicaments simples d'origine végétale.
BACH, ✱, 	Botanique.
FLEURY, 	Chimie analytique.
RÉGNIER, 	Microbiologie.
JANOT, 	Pharmacie galénique.

Doyens honoraires : MM. RADAIS, O. ✱,  — GUÉRIN, O. ✱, 

Professeurs honoraires :

MM. DELÉPINE, O. ✱,  et LEBEAU, O. ✱, , Membres de l'Institut.
PERROT, C. ✱, , COUTIÈRE, O. ✱, , BOUGAULT, O. ✱, ,
LUTZ, ✱,  GORIS, O. ✱, 

MAITRES DE CONFÉRENCES

BEDEL, ✱, 	Minéralogie, Législation et Déontologie pharmaceutiques.
CHARONNAT, 	Hydrologie et Hygiène.
VALETTE, 	Cryptogamie et Technique microbiologique. Pharmacodynamie.
FONTAINE,	Histoire naturelle.
GUILLOT,	Sciences physiques et chimiques.
N....	Sciences naturelles.

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. DOMANGE, 	Chimie générale et pharmaceutique.
GAUTIER, 	Chimie analytique.
PARIS,	Micrographie.
CORRIEZ, 	Physique.
DAVID, 	Microbiologie.
N...	Chimie biologique, Bromatologie et Pharmacie chimique.

Bibliothécaire en Chef : M. GARNIER, 

Bibliothécaire : M^{lle} LAVAUD, 

A LA MÉMOIRE DE MA MÈRE

A MON PÈRE

A MA FAMILLE

A MONSIEUR LE PROFESSEUR PICON

Professeur de physique à la Faculté de Pharmacie
Pharmacien des Hôpitaux de Paris

*Hommage respectueux de ma profonde gra-
titude et de mon très fidèle attachement.*

A MONSIEUR FLEURY

A MONSIEUR BEDEL

Professeurs de la Faculté de Pharmacie

Hommage respectueux.

CONTRIBUTION A L'ANALYSE DES DÉRIVÉS SULFONÉS MOUILLANTS

INTRODUCTION

On désigne commercialement, aujourd'hui, avec l'appellation générale de dérivés sulfonés un ensemble de produits employés pour leurs propriétés de mouillage et préparés par l'action de l'acide sulfurique sur des corps organiques.

Du point de vue chimique, on les classe en esters sulfuriques et en dérivés sulfonés vrais. Pour les préparer, l'on fait réagir l'acide sulfurique directement dans des conditions bien déterminées sur les alcools gras correspondants, pour les premiers, et sur des dérivés chlorés pour les seconds.

L'industrie textile fut la première à les employer dans les opérations du blanchiment et de la teinture.

Primitivement la sulfonation était appliquée aux huiles et surtout à l'huile de ricin, elle s'est étendue aux alcools gras, puis à différentes matières grasses ou aromatiques susceptibles de fournir des composés doués de propriétés mouillantes, émulsionnantes, et par l'union des deux précédentes, détergentes.

Ces produits présentent l'avantage sur les savons ordinaires, de donner des résultats supérieurs même pour des quantités moindres et surtout de ne pas précipiter avec les eaux calcaires.

Très rapidement les industries dont la technique dépend des propriétés physiques précédentes s'emparèrent de ces différents produits. On vit alors apparaître sur le marché un grand nombre de composés, sous les noms les plus divers mais tous avec l'appellation de « dérivés sulfonés ».

Tout d'abord, les produits ne contenaient qu'une faible quantité de soufre et, souvent, on ajoutait du sulfate de sodium en proportion suffisante pour obtenir une teneur de soufre égale à la valeur théorique. D'autre part certaines maisons vendaient sous le nom de dérivés sulfonés vrais des esters sulfuriques.

Peu à peu, la concurrence commerciale permit d'obtenir des produits de plus en plus purs et aujourd'hui certains d'entre eux présentent une pureté satisfaisante. On est aussi arrivé à une grande spécificité pour les propriétés physiques.

Ces progrès ont été de pair avec les méthodes d'analyse chimique. Dans l'industrie textile, à côté des essais physiques nécessaires pour estimer la valeur d'un produit, on se contente d'abord des dosages du soufre total et des corps gras totaux séparés par hydrolyse.

Ultérieurement, pour bien mettre en évidence les diverses propriétés de ces dérivés et leur composition complexe il fallut recourir à d'autres méthodes d'analyse. Celles qui ont été proposées jusqu'à maintenant n'offrent pas de caractère de généralité.

C'est à ce problème d'analyse que nous nous sommes consacré, en nous efforçant de donner une technique applicable à toutes les catégories de ces composés.

Afin de mieux comprendre le principe et le but de la méthode proposée, nous avons cru utile de rappeler rapidement l'histoire de la préparation industrielle de ces dérivés sulfonés.

Le plan suivi au cours de ce travail est le suivant.

I. Historique de la préparation.

Dans celui-ci, nous étudierons la préparation des huiles pour rouge ture, des esters sulfuriques, des nouveaux dérivés sulfonés et de leur mode d'obtention industrielle. Nous donnons à la fin un tableau des produits se trouvant couramment sur le marché. Un grand nombre de ceux-ci étant d'origine étrangère, il est probable que les événements actuels y apporteront quelques changements.

II. Technique d'analyse.

- a) Techniques existantes ;
- b) Technique proposée.

III. *Résultats obtenus avec différents produits
et principaux caractères observés.*

Bien que les dérivés examinés soient couramment utilisés il est assez difficile, aux chercheurs, de se les procurer, les fabricants cherchant à éviter que l'on fasse l'analyse de leurs produits.

* * *

Avant d'exposer nos recherches, qu'il nous soit permis de remercier tout spécialement Monsieur le Professeur Picon qui a bien voulu nous confier ce travail.

Les quelques années passées dans son laboratoire furent pour nous une source fructueuse d'enseignements. Nous ne pourrions oublier son exemple et ses judicieux conseils.

Qu'il soit assuré de notre profonde et respectueuse reconnaissance pour la sollicitude qu'il nous a témoignée dans l'exécution de ce travail et surtout de permettre son achèvement dans les circonstances présentes.

Qu'il veuille bien trouver ici, l'expression de toute notre gratitude et fidèle attachement.

PREMIÈRE PARTIE

HISTORIQUE

On désigne commercialement sous le nom de dérivés sulfonés un grand nombre de produits obtenus par l'action de l'acide sulfurique, soit sur les corps gras avant ou après hydrogénation, soit sur leurs principaux constituants, alcools gras, acides gras non saturés, acides alcools, soit sur des composés de la série cyclique.

Ces dérivés sont connus depuis fort longtemps, et l'industrie textile fut la première à les employer pour leur supériorité sur les savons de donner avec les eaux dures, des sels de calcium solubles.

L'emploi s'étendit ensuite à l'industrie des cuirs et enfin dans ces dernières années aux produits cosmétiques et pharmaceutiques.

Si l'on examine rapidement cette question au point de vue historique on rencontre, tout d'abord, les huiles pour rouge turc, obtenues par sulfonation des huiles et surtout de l'huile de ricin. La préparation en est aujourd'hui facile et bien connue. Elle consiste en un traitement par l'acide sulfurique concentré, qui réagit ici dans le sens d'une estérification et non, comme on l'a cru pendant longtemps, par la formation d'un dérivé sulfoné vrai, comme cela se produit généralement dans la série cyclique.

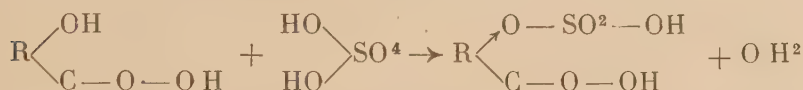
D'une façon générale, l'huile pour rouge turc est obtenue en faisant couler lentement dans l'huile de ricin, agitée par un système approprié, 17 à 35 % d'acide sulfurique concentré à une température inférieure à 35°. On laisse reposer 24 heures et on élimine l'excès d'acide sulfurique par lavages avec une solution saturée de sulfate ou de chlorure de sodium, qui a l'avantage de ne pas émulsionner le corps sulfoné. On neutralise ensuite partiellement, ou en totalité, par la lessive de soude ou l'ammoniaque. En général, le radical sulfonique est neutralisé complètement alors que le groupe carboxyl ne l'est qu'en partie. L'huile obtenue selon son degré de neutrali-

sation par les alcalis, donne avec l'eau une solution limpide ou une émulsion.

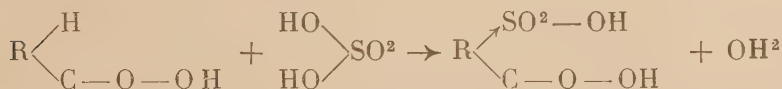
La constitution chimique exacte des produits obtenus, est encore discutée. Elle est d'ailleurs sous l'étroite dépendance du mode de préparation.

L'acide ricinoléique, l'un des principaux constituants de l'huile de ricin est caractérisé par la présence des deux fonctions acide et alcool, et d'une liaison éthylénique. Pendant la sulfonation il se formerait des polymères, mais aussi des estérifications d'ordres plus ou moins élevés, entre les fonctions alcool et acide de plusieurs molécules d'acide ricinoléique. D'où la multitude de produits trouvés par les différents auteurs qui ont abordé cette étude.

Par suite de la forte affinité de l'acide sulfurique pour la fonction alcool, il se forme principalement des esters sulfuriques. La réaction peut être schématisée de la façon suivante :



pendant longtemps on pensa, au contraire, qu'il se formait de dérivés sulfonés vrais, c'est-à-dire, que le groupe sulfonique remplaçant un atome d'hydrogène était directement fixé sur la chaîne carbonée.



On sait, du reste, qu'encore actuellement, en série acyclique, il semble pratiquement impossible de préparer des dérivés sulfonés vrais par action directe de l'acide sulfurique, tout au moins pour les corps gras à poids moléculaire élevé.

Nous n'avons pu trouver aucun travail sérieux qui indique avoir réalisé cette transformation. Pour obtenir les sulfonés vrais, on doit utiliser des méthodes détournées, soit en employant les dérivés chlorés, soit, comme l'indique Bénédict, en chauffant dans des conditions déterminées, un acide gras éthylénique avec du soufre. Ayant obtenu l'acide gras sulfuré et saturé correspondant, cet auteur oxyde ensuite par le permanganate de potassium ce qui conduit à un dérivé sulfoné vrai.

NOUVEAUX DÉRIVÉS SULFONÉS.

Certains auteurs ont remarqué, en préparant des produits adjuvants pour bain de teinture, que dans l'action de l'acide sulfurique sur différentes huiles, telles que l'huile de ricin et l'huile d'olive, la première donne des produits nettement supérieurs. Ceux qui sont fournis par la seconde ont, au contraire, une forte rélargabilité et, en outre, une sensibilité assez forte vis-à-vis des sels alcalino-terreux. Ces mêmes chimistes pensèrent que ces résultats néfastes étaient dus au groupement acide (—COOH) et ils cherchèrent à annihiler ce dernier. Dans ce but, on prépara un grand nombre de composés nouveaux que l'on peut réunir en deux grandes catégories suivant que les produits sont obtenus :

- 1° par simple blocage de la fonction acide ;
- 2° en utilisant les alcools gras au lieu des acides.

PRÉPARATION PAR BLOCAGE DE LA FONCTION ACIDE CARBONÉE.

Dans cette série on peut envisager deux types :

1° Avec simple estérification de la fonction acide carbonée.

On a ainsi préparé les sulforicinate de butyle et d'amyle. La

formule générale est $\text{R} \begin{cases} \text{COOR}_1, \\ \text{O} \text{—} \text{SO}_3 \text{H} \end{cases}$ ou R et R_1 , sont des radicaux organiques.

2° Transformation de la fonction acide en amide.

On trouve ici les Igépons, dont l'Igépon T' qui serait un oléo-oxyimide sulfonate de sodium.



De nombreux brevets ont été pris pour la préparation de ces corps ou d'autres analogues.

Au point de vue propriétés physiques, Lederer a montré que l'action émulsionnante, l'indice et la stabilité de mousse sont plus élevés que pour les solutions de savons à concentrations égales, et, qu'en outre, ces corps ne sont pas influencés par la présence d'électrolytes. Les abaisséments de la tension superficielle et interfaciale sont également plus élevés.

CORPS OBTENUS A PARTIR DES ALCOOLS GRAS
A POIDS MOLÉCULAIRES ÉLEVÉS.

On avait également constaté que l'industrie textile employait avec succès des dérivés sulfonés de graisse de laine, ou d'huile de spermaceti qui diffèrent des corps gras ordinaires par la présence d'esters d'alcools gras à poids moléculaire élevé. Certains chercheurs essayèrent alors de préparer des produits analogues.

Pour obtenir les alcools gras nécessaires on s'adressa tout d'abord aux produits naturels riches en ces dérivés alcooliques et susceptibles de les libérer facilement par saponification. Dans ces dernières années, on a également employé les procédés fondés sur l'hydrogénation des acides correspondants.

PRÉPARATION DES ALCOOLS GRAS

1^o *Par libération à partir des corps gras.*

Certaines huiles et des cires naturelles servent de matières premières. Les huiles les plus riches en alcools gras à poids moléculaires élevés sont celles d'animaux marins. Celles de spermaceti, de baleine et de cachalot sont les plus employées.

L'huile de spermaceti, à côté des graisses constituées par des glycérides d'acides gras, comprend une très forte proportion d'esters, d'alcools de haut poids moléculaire. Par distillation fractionnée, sous basse pression, des acétates correspondants, André et M^{lle} François ont pu les préparer puis les identifier. Les alcools gras saturés comprennent principalement les dérivés en C¹⁶ et C¹⁸, soit les alcools cétylique et octodécylique. Ils sont accompagnés par un peu d'alcool tétradécylique. Enfin l'alcool oléique constitue la majeure partie des corps non saturés.

L'huile de baleine renferme les mêmes composés mais dans des rapports variables suivant l'origine dans l'animal.

Quant aux cires, les plus courantes sont celles de Carnauba, de Candelila et d'abeille, constituées par des cérotates et des palmittates de mélissyle.

On soumet ces corps gras à une saponification alcaline qui libère les alcools. Ceux-ci sont extraits par les solvants organiques ou par l'intermédiaire des dérivés sulfurés.

Par exemple, l'huile de baleine est soumise à une saponification qui intéresse uniquement les glycérides et permet la séparation des esters d'alcools à poids moléculaire élevé. On soumet ces derniers à une autre saponification plus active, qui les scinde en savons et en alcools gras. Ceux-ci sont isolés à l'état pur par des dissolvants sélectifs.

Dans le procédé Edeleanu Gesellschaft, le produit de saponification du blanc de baleine est soumis à l'action de l'anhydride sulfureux liquide à une température de 40°. On sépare par filtration le produit saturé et cristallisé après refroidissement à 0°. On élimine le gaz sulfureux. On obtient à l'état pur les alcools cétylique et oléique.

2° Transformation d'un acide gras à poids moléculaire élevé en alcool correspondant.

On peut encore préparer les alcools aliphatiques en soumettant à l'hydrogénation les acides gras, leurs éthers-sels correspondants ou même directement les huiles végétales qui sont riches en ces constituants. Ce mode de préparation a pris un développement considérable au cours des dernières années et il est intéressant de l'examiner en détail. Voyons, tout d'abord, les difficultés qui s'opposèrent à sa réalisation.

La méthode de Bouveault et Blanc fondée sur la réduction des acides gras par le sodium et l'alcool absolu est un procédé de laboratoire présentant les dangers de l'emploi du sodium. Toutefois on l'utilise dans l'industrie pour préparer des quantités limitées de ces alcools, en particulier l'alcool laurique ordinaire à partir des acides gras du beurre de coco.

Dans la grande industrie une technique d'hydrogénation s'emploie depuis assez longtemps pour saturer les liaisons éthyléniques de certains corps gras. On opère de la façon suivante. Un catalyseur formé de nickel finement divisé est mis en suspension dans l'huile chaude et l'on fait passer un courant d'hydrogène. La température est maintenue entre 180 et 200° et la pression varie entre 3 et 15 atmosphères. Avec de tels modes opératoires seules les doubles liaisons des acides gras sont saturées en totalité et parfois en partie. Le corps obtenu acquiert un point de fusion plus élevé que celui du produit initial.

Pour arriver à la préparation des alcools il est nécessaire de faire

réagir l'hydrogène non plus sur une double liaison mais sur le radical acide. C'est en 1930 que Norman, utilisant la méthode d'hydrogénation de Sabatier et Senderens, mit au point une technique industrielle permettant d'obtenir directement, à partir des matières grasses naturelles, un mélange d'alcools gras.

Nous allons examiner en détails les différentes méthodes actuellement préconisées.

HYDROGÉNATION DES HUILES

Selon les procédés, on part, soit des acides gras obtenus après saponification des glycérides naturels, soit de certains de leurs esters, soit de préférence, des corps gras eux-mêmes. On transforme par hydrogénation le groupe acide en fonction alcool primaire correspondante. Avec certaines conditions expérimentales on peut même arriver aux hydrocarbures.

Au point de vue pratique cette hydrogénation comprend plusieurs opérations :

- 1° La préparation du catalyseur.
- 2° L'hydrogénation proprement dite.
- 3° La séparation des alcools formés.

PRÉPARATION DU CATALYSEUR.

En fait on a essayé différents produits. L'un des plus employés est un nickel-kieselgur. On l'obtient par précipitation sur du kieselgur du carbonate de nickel que l'on produit en faisant réagir des solutions de carbonate de sodium et de sulfate de nickel. Après filtration, lavage et dessiccation, le corps est broyé et réduit par l'hydrogène à 180° afin de ramener le sel de nickel à l'état métallique. La réduction a lieu soit dans des tambours tournants, soit dans des fours à plateaux que la masse traverse pour tomber finalement dans le corps à hydrogéner sans aucun contact avec l'air.

On utilise également le formiate de nickel. Celui-ci est broyé le plus finement possible avec une partie de l'huile à traiter et l'on chauffe à 220° jusqu'à décomposition et formation de nickel libre, d'oxyde de carbone et d'eau. L'huile intervient ici comme support et évite l'agglomération de la poussière métallique en un régule inactif. Avec ce catalyseur, on opère à une température de 20 à 30° supérieure à celle qui est utilisée dans le cas précédent.

En 1928, Schrauth proposa comme agent de catalyse des chromates de cuivre, de cuivre et de zinc, de zinc et de nickel, ainsi que des sels de l'acide molybdique. Ces corps sont réduits par l'hydrogène avant l'emploi. Pour obtenir les alcools, on opère alors à une température de 320° sous une pression de 200 atmosphères d'hydrogène.

Avec ces méthodes d'hydrogénation, il faut ultérieurement séparer l'agent de catalyse de l'huile traitée. On filtre celle-ci à la sortie de l'appareil après l'avoir refroidie entre 90 et 100°.

Certains auteurs ont cherché à éviter cette opération en employant de la laine de nickel, c'est-à-dire de la tournure métallique dont la surface a été activée par oxydation électrolytique, puis ramenée à l'état de métal. Ainsi dans le procédé Bolton-Lush, on emploie un tissu formé de copeaux de nickel de 5 mm. de diamètre réunis par des fils du même métal de 1 mm. Ce catalyseur étant très fragile et de préparation coûteuse, on l'a remplacé récemment par un autre produit. On traite un alliage pulvérulent de nickel aluminium par une solution de carbonate de sodium. L'aluminium se transforme en oxyde $O^3Al^2, 3O H^2$ qui joue le rôle de support et d'activant. On réduit ensuite à l'état métallique par action de l'hydrogène sous pression en présence de vapeur d'eau à une température de 200°.

Enfin, Bag a étudié sur différentes huiles, l'action catalytique des alliages d'aluminium contenant des proportions variables de un ou plusieurs métaux. Il a montré que l'activité dépend non seulement des métaux entrant dans la constitution de l'alliage, mais encore de la composition centésimale de ce dernier.

Il est également intéressant de mentionner, que l'on sait maintenant préparer des alcools non saturés, comme l'alcool oléique, à partir des acides correspondants.

Par l'intermédiaire de catalyseurs empoisonnés de façon spéciale, l'hydrogène garde ses propriétés réductrices vis-à-vis de la fonction acide sans se fixer sur les doubles liaisons. C'est ainsi qu'en utilisant un agent de catalyse contenant 20 à 60 % d'oxyde métallique, tel que l'oxyde de cadmium, que l'on précipite sur un support de kieselgur, d'amiante ou de pierre ponce, on obtient avec des acides non saturés, les alcools gras correspondants à liaisons non touchées.

Dans ce cas, on pratique l'hydrogénation en deux temps. Dans le premier, on opère à une température comprise entre 100 et 200°,

sous une pression de 10 à 20 atmosphères. Ce premier stade correspond à la réduction du catalyseur. Dans le second, on élève la température à 280° et la pression à 200 atmosphères, il y a alors réduction des acides gras.

On a signalé dans un brevet un autre procédé élégant pour obtenir le même résultat. Il consiste à faire circuler de l'hydrogène atomique (obtenu lui-même par passage, à basse pression, de l'hydrogène moléculaire, dans un arc à deux électrodes de tungstène) sur l'ester, le chlorure ou l'amide de l'acide gras dont on veut obtenir l'alcool correspondant.

HYDROGÉNATION PROPREMENT DITE.

Dans un autoclave muni d'un système d'agitation, on introduit l'huile et le catalyseur. •

La masse est brassée en même temps que l'on fait passer un courant d'hydrogène, préparé par l'électrolyse de l'eau. On augmente progressivement la température et la pression. Ces deux facteurs varient comme nous venons de le voir avec l'agent de catalyse employé. D'une façon générale, sous pressions élevées, de l'ordre de 200 atmosphères, la réduction produite aux basses températures consiste dans la saturation des doubles liaisons. Avec l'élévation de température jusqu'à 325° il y a formation d'alcool, puis au-dessus de 400° il se forme exclusivement des hydrocarbures correspondants.

SÉPARATION DES ALCOOLS.

Les alcools gras ainsi préparés sont généralement extraits par les dissolvants organiques ou entraînés par distillation dans un courant de vapeur d'eau sous pression réduite. A moins de partir des acides gras purs, on obtient toujours un mélange d'alcools gras que l'on emploie directement ou après rectification partielle.

ESTÉRIFICATION SULFURIQUE.

Pendant très longtemps les conditions industrielles de l'opération dite de sulfonation des alcools ont été gardées secrètes. On ne connaissait que des modes de formation très anciens et de réalisation difficile.

La première réalisation industrielle d'estérification sulfurique

fut effectuée à l'usine allemande de la Deutsche Hydrierwerke sous les directives de Schrauth.

La préparation en grand de ces dérivés sulfonés permet de découvrir des applications nombreuses. De là vient le nombre considérable de brevets qui ont été pris par les différentes maisons pour s'assurer du monopole commercial.

Aujourd'hui, cependant, la question est mieux connue et certaines sulfonations sont déjà classiques. On peut les ramener à trois types selon qu'elles sont effectuées :

1° A 100° avec l'acide sulfurique en présence d'un anhydride, tel que l'anhydride acétique.

2° A 30° par l'acide chlorosulfonique.

3° Par l'acide sulfurique fumant à température plus élevée. Les différents détails pratiques qui accompagnent cette estérification sont sensiblement les mêmes que ceux que l'on rencontre dans tous les ouvrages relatifs à la sulfonation de l'huile de ricin.

1° Action de l'acide sulfurique à 100° en présence d'anhydride.

D'après un brevet, on peut sulfoner l'alcool cétylique à la température ordinaire, ou mieux à température plus élevée, en utilisant d'une part des diluants tels que la nitrobenzine ou des dérivés chlorés et d'autre part des catalyseurs tels que l'anhydride phosphorique ou acétique.

Ainsi, sur une molécule d'alcool cétylique on verse lentement et en agitant une molécule et demie d'acide sulfurique à 98 %. On augmente graduellement la température jusqu'à 100°, tout en faisant couler une molécule d'anhydride acétique. On laisse en contact pendant 24 heures, puis l'ensemble est versé dans de l'eau glacée, saturée de sulfate de sodium, ce qui permet la séparation de l'ester. On prépare ensuite les sels alcalins de l'acide cétylsulfurique, soit directement, soit par double décomposition du sel de calcium formé pendant la neutralisation de l'excès d'acide sulfurique par le carbonate de calcium.

2° Sulfonation avec l'acide chlorosulfonique.

Lorsque l'on emploie l'acide chlorosulfonique comme agent de sulfonation, on opère généralement en deux temps.

Par exemple, on traite dans une première période de trois heures 100 parties d'alcool oléique provenant d'huile de spermaceti avec 50 parties d'acide sulfurique. Dans une seconde phase de huit heures, on fait réagir à 30°, sur le mélange précédent 75 parties d'acide chlorosulfonique. On laisse reposer pendant 24 heures, puis on dilue avec de l'eau et on neutralise finalement par un lait de chaux. On sépare par filtration la solution qui contient le sel de calcium pour le transformer par double décomposition avec le carbonate de sodium en sel de sodium correspondant. On filtre pour éliminer le carbonate de calcium formé et l'on évapore la solution dans le vide.

Ces différents produits avec des noms divers, sont mis sur le marché sous trois formes.

1° En solution aqueuse.

2° Sous forme pâteuse.

3° A l'état pulvérulent.

Dans les trois cas, on est loin d'avoir un produit pur. Il y a toujours une forte proportion d'eau qui peut aller jusqu'à 50 %, pour la forme pâteuse. Dans certains cas, on constate aussi la présence de dissolvants organiques (xylène, tétrahène, méthylhexaline...). Le produit est en outre accompagné de sels minéraux : carbonates, chlorures et surtout sulfate de sodium, dont la proportion peut monter jusqu'à 25 %. Bien qu'une certaine quantité de sels minéraux provienne du mode opératoire lui-même, une grande partie est ajoutée comme charge.

Malgré cette dilution et ces impuretés, ces produits sont encore très actifs dans leurs divers emplois industriels.

Les brevets qui régissent la préparation des alcools et de leur estérification se trouvent entre les mains d'un petit nombre d'usines. Ce sont, en Allemagne, la Boehme, la Deutsche Hydrierverke, la Farben Industrie. Toutefois cette dernière fabrique, de préférence aux alcools gras sulfonés, des produits de blocage de la fonction acide : tels les Igepons. En Amérique, la Dupont de Nemours et la Gardinol Corporation préparent les sels de sodium d'esters sulfuriques d'alcools gras. En Angleterre, se trouve l'Imperial Chimical Corporation. En France, pendant de nombreuses années, le marché ne comprenait que des produits étrangers dont certaines maisons commerciales s'étaient assuré le monopole. Cependant, depuis quelques temps plusieurs usines travaillent soit sous licence, soit à leur compte, sous couvert de brevets personnels.

Voici d'ailleurs à titre documentaire un tableau donnant les produits les plus courants avec leur origine et leur composition prétendue.

Dénomination	Origine	Composition prétendue
Igépon A.....	I. G. Farben	Oléo-oxy-éthane sulfonate
Igépon T.....	—	Oléo-oxy-imide sulfonate
Téxapon.....	—	Sel d'éthanolamine de l'alcool laurique sulfoné
Valérone.....	—	Alcool laurique sulfoné à 40 %
Cyclonal.....	—	Alcool laurique sulfoné à 60 %
Laventhine....	—	Igépon T + dissolvant
Nekal B. K. ...	—	Dibutyl-naphtalène-sulfonate, isopropyl-naphtalène sulfonate à 8 %
Florinat.....	Boehme	Huile de pin et alcool laurique sulfoné à 40 %
Gardinol.....	—	Alcool laurique sulfoné à 40 %
Avirol.....	—	Ricinoléate d'amyle et de butyle sulfoné à 40 %
Néo-florhénol ..	Karl Flesch	Ether amylique de l'acide ricinoléique sulfoné
Adoucissol	Patex	Alcool oléique sulfoné à 20, 25 et 45 %
Célétosol	S. P. I. C.	Alcool cétylique sulfoné
Méliorans	Paix	Alcool cétylique et oléique sulfonés à 45 %

Cette liste est très incomplète, elle correspond aux produits que l'on peut se procurer assez facilement dans le commerce.

DEUXIÈME PARTIE

ANALYSE

Comme nous venons de le voir, la préparation industrielle de ces dérivés sulfonés nécessite parfois un grand nombre d'opérations. Il résulte de ce fait que le produit final est lui-même plus ou moins complexe. Trop de facteurs variables interviennent dans ces réactions pour que les produits obtenus dans les différentes fabrications soient toujours identiques à eux-mêmes.

Il était donc intéressant de connaître la composition chimique détaillée de ces nombreux dérivés.

MÉTHODES EXISTANTES.

En dehors des méthodes d'analyse des sulforicines et des huiles sulfonées, qui sont aujourd'hui courantes, il n'existe pas pour les nouveaux dérivés sulfonés, de méthode vraiment générale s'appliquant à tous les cas.

Nous avons vu, qu'au point de vue chimique, on classait ces corps en deux grandes catégories, les esters sulfuriques et les sulfonés vrais.

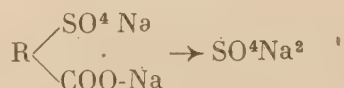
Pour les premiers, on se base sur le fait qu'ils sont facilement hydrolysés en présence d'un acide fort. On se contente alors de doser d'une part les alcools gras libérés, d'autre part le soufre libéré par hydrolyse, soit volumétriquement, soit pondéralement par précipitation à l'état de sulfate de baryum.

Quant aux sulfonés vrais, comme ils résistent à la saponification, on dose le soufre par fusion alcaline.

Nous allons passer en revue les méthodes d'analyse les plus couramment employées à l'heure actuelle. Ce sont celles de Hart en Amérique et de Herbig en Allemagne et que l'on a modifiées suivant les cas.

MÉTHODE DE HART

La méthode de Hart est fondée sur la séparation par les dissolvants en présence de sels neutres, en opérant avec des acidités différentes. L'auteur détermine ensuite l'alcalinité après ignition. Il considère qu'un produit sulfoné, neutralisé, donne quantitativement, après calcination, tout son soufre organique à l'état de sulfate neutre de sodium.



On calcine donc le mélange du composé sulfoné avec un excès de soude titrée. On détermine ensuite, après fusion, la perte en alcali. On la calcule en sulfate organiquement combiné.

Le mode opératoire est assez complexe. On dissout une prise d'essai du composé à analyser dans l'eau, puis à l'aide d'une ampoule à décantation, on effectue une première séparation du corps gras sulfoné par l'éther éthylique en milieu légèrement acidulé par l'acide sulfurique titré. On opère en présence de méthylorange comme indicateur et d'une solution à 25 % de chlorure de sodium.

Pour faciliter la séparation du dissolvant et éviter la cristallisation des sels ajoutés, il est recommandé d'opérer en plongeant l'ampoule dans l'eau chaude. On sépare les solutions éthérées. Après élimination, par chauffage, de l'éther dissous dans l'eau on titre l'acidité en présence de méthylorange. Le résultat exprimé en milligrammes de potasse par gramme de produit donne l'alcalinité fixe.

Sur une autre prise d'essai, on effectue une fusion alcaline dans une capsule de platine avec une quantité connue de soude titrée. Après refroidissement, on dissout et on titre en présence de méthylorange, avec un acide titré. Une formule, donnée par l'auteur, permet de calculer le radical SO^3 combiné.

Différentes modifications ont été apportées à cette méthode quelques années plus tard, l'auteur proposa une autre technique, s'appliquant davantage aux huiles sulfonées et fondée sur le fait que ces produits deshydratés deviennent miscibles au tétrachlorure de carbone en présence d'acide oléique.

Dans ces conditions, les sels minéraux sont insolubles dans le dis-

solvant ajouté et l'on peut les doser après séparation sous la forme où ils se trouvent dans le produit.

Pour cela, Hart mélange la prise d'essai et l'acide oléique à parties égales en présence d'un peu de soude. On chauffe au bain d'huile à 110° pour éliminer l'eau. Le produit deshydraté doit rester limpide et homogène durant le refroidissement. On le dissout alors, à douce chaleur, dans le tétrachlorure de carbone. On filtre sur un creuset de Gooch, on lave ce dernier avec un mélange de tétrachlorure de carbone et d'acide oléique, puis avec de l'éther. On sèche le résidu et l'on pèse jusqu'à poids constant. On a ainsi la partie minérale sur laquelle on peut faire une analyse quantitative usuelle. Pour le soufre organiquement combiné, on emploie les méthodes habituelles de Hart.

D'une façon générale, l'inconvénient de ces méthodes réside dans la nécessité d'ajouter de grandes quantités de chlorure de sodium pour effectuer une séparation aussi complète que possible avec passages successifs du milieu acide au milieu alcalin. Il faut alors utiliser des facteurs de correction. De plus, plusieurs opérations et prises d'essai différentes sont nécessaires pour avoir, d'une part les sels minéraux, d'autre part la partie organique.

MÉTHODE DE HERBIG

Dans la méthode de Herbig, primitivement conçue pour l'analyse des sulforicines, puis modifiée pour les autres dérivés sulfonés, l'auteur a cherché à solubiliser la partie organique en laissant pour résidu les sels minéraux. On opère de la façon suivante :

a) *Technique primitive.* — Dans la méthode initiale, on dissout une prise d'essai dans un mélange de benzine et d'éther que l'on agite avec une solution saturée de chlorure de sodium exempte de tout sulfate. On réunit les solutions aqueuses et on y dose les sulfates qui ont pu s'y dissoudre. Le calcul fait en SO_3 correspond au sulfate minéral. Pour le soufre organique, on hydrolyse le composé par ébullition de 10 à 15 minutes avec 25 cm³ d'eau et 30 cm³ d'acide chlorydrique concentré. On agite ensuite dans une ampoule à décantation avec de l'éther. On évapore les solutions éthérées et on pèse le résidu. On effectue sur ces corps gras les différents indices. Dans les eaux de lavages acides, après avoir chassé l'éther, on dose à l'état de sulfate de baryum l'acide sulfurique libéré.

Par calcul, on a ainsi les corps gras, le soufre organique, le sulfate minéral et par suite le sulfate total.

b) *Pour les nouveaux dérivés sulfonés*, la méthode a été légèrement modifiée par Swindell.

A une prise d'essai de 4 à 5 grammes de corps gras sulfonés, placée dans un ballon, on ajoute un mélange d'alcool absolu et de trichloréthylène. On fait bouillir sur une plaque d'amiante avec un réfrigérateur à reflux jusqu'à dissolution des matières grasses. Après filtration, le filtre et le ballon sont rincés à plusieurs reprises avec le même mélange. Après dessiccation et pesée du filtre, on a le poids des matières minérales.

Sur le produit de l'évaporation des dissolvants on opère comme pour la méthode usuelle de Herbig en faisant une hydrolyse d'une heure en milieu acide au réfrigérant à reflux. Après décomposition du produit sulfoné, le corps gras monte à la surface, laissant transparente la couche aqueuse inférieure. On fait passer l'ensemble dans une ampoule à décantation. On agite à plusieurs reprises avec de l'éther pour dissoudre les corps gras. Après décantation, les solutions éthérées sont évaporées dans un vase taré. On sèche à l'étuve à 100° et l'on pèse. L'auteur admettant qu'une partie du composé sulfoné a pu résister à la saponification, agite les solutions aqueuses précédentes avec du butanol.

Après séparation, il dose d'une part sur la portion aqueuse, à l'état de sulfate de baryum le soufre organiquement combiné et libéré par hydrolyse. D'autre part, le butanol de l'extraction est distillé dans le vide. Le résidu est porté à l'étuve pendant 4 heures, en principe, il correspond au sulfoné non hydrolysé.

Cette méthode bien que beaucoup plus pratique que celle de Hart, offre cependant quelques graves inconvénients.

En effet, beaucoup de dérivés sulfonés possèdent la propriété de donner avec les dissolvants organiques des sortes de gélées colloïdales qui encrassent immédiatement le filtre, rendant toute filtration impossible même à chaud, et par suite empêchent la séparation de la matière organique de la partie minérale.

D'autre part, la recherche des composés sulfonés qui ont résisté à l'hydrolyse, par agitation des liqueurs avec le butanol est erronée.

En effet, comme nous le montrerons plus loin, lorsque l'on a affaire à un ester proprement dit, celui-ci, après hydrolyse, donne d'une part les alcools gras, d'autre part le groupement $\text{SO}^3 \text{Na}$ qui,

étant donnée la forte acidité du milieu, se trouve dans l'eau sous forme de sulfate acide de sodium. Lorsqu'on agite avec le butanol ou l'alcool amylique, il y a décomposition du bisulfate de sodium en sulfate neutre de sodium et acide sulfurique libre qui réagit sur l'alcool pour donner un ester. Ainsi on retrouve toujours du soufre après fusion alcaline dans l'épuisement butylique sans qu'il provienne nécessairement d'un dérivé sulfoné.

MÉTHODE DE SWINDELL

Plus tard, Swindell, pour éviter cette séparation délicate des matières minérales, en particulier des sulfates alcalins, a proposé une méthode de dosage à la benzidine.

Il se base sur le fait que le sulfate de benzidine est insoluble dans l'alcool, alors que l'alkylsulfate de benzidine est très soluble.

Après avoir fait agir une solution de chlorure de benzidine sur la solution d'alkylsulfate de sodium et laissé s'opérer la précipitation, il filtre, puis traite le résidu par l'alcool chaud qui dissout l'alkylsulfate de benzidine. Il titre ensuite la solution par la soude N/100 en présence de bromocrésol pourpre et déduit de la sorte le soufre organiquement combiné.

La partie insoluble dans l'alcool chaud est traitée par l'eau qui dissout le sulfate de benzidine provenant du sulfate de sodium. On titre enfin par la soude N/100 jusqu'à virage du rouge de phénol.

L'inconvénient d'une telle méthode réside dans le fait qu'elle n'est applicable que si la matière minérale est constituée par des sulfates alcalins. De plus, pour le calcul du soufre combiné, il faut connaître la nature du groupe alkylé correspondant.

MÉTHODE DE LINDNER

Il y a encore lieu de citer une méthode analytique des alcools gras dans leur produit de sulfonation, par Lindner.

Si le composé est constitué par des esters sulfuriques ($\text{O-SO}^3\text{H}$), en l'absence d'acides sulfoniques proprement dits ($\text{G-SO}^3\text{H}$), on emploie la méthode de Herbig avec de l'éther de pétrole comme dissolvant des corps gras.

Si, au contraire, il y a des acides sulfoniques vrais, après hydrolyse, l'extrait éthéré est porté au bain-marie bouillant pendant

30 minutes dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux avec de l'alcool à 70° en milieu légèrement alcalin. L'épuisement est jugé terminé lorsque l'alcool reste incolore. Il a alors enlevé l'acide sulfonique.

D'autre part, comme une certaine partie de ces acides sulfoniques peut rester dans les eaux d'hydrolyse, il faut les évaluer. On les détermine d'ailleurs en bloc. On réunit les solutions alcooliques précédentes aux liqueurs acides d'hydrolyse. On chasse l'éther de pétrole et on neutralise par la soude. On ajoute alors quelques gouttes d'acide chlorhydrique jusqu'à pH 3, 5 au rouge congo et l'on évapore à sec au bain-marie. Dans le résidu, on extrait l'acide sulfonique par l'alcool à 96°, chaud. On filtre dans une capsule, on évapore à 80° et l'on pèse. On incinère et l'on pèse de nouveau. La différence entre les deux pesées donne approximativement la proportion des acides sulfoniques vrais. Le chiffre réel d'après l'auteur est légèrement plus bas, l'extraction alcoolique donnant une estérification partielle.

Au point de vue critique, nous avons vu précédemment dans la méthode au butanol que l'extraction du résidu par un alcool fournissait du soufre provenant du sulfate acide de sodium formé lors de l'hydrolyse. D'autre part l'auteur convient lui-même que cette méthode n'est qu'approximative.

MÉTHODE DE BIFFEN ET DE DEE SNELL

Enfin il y a lieu de mentionner un intéressant travail de Biffen et de Dee Snell. Ces auteurs ont essayé de comparer les différentes méthodes alors couramment employées, mais ils se sont bornés au seul cas de l'alcool laurique sulfoné.

Aux méthodes de Hart-Grimshaw et à celles de la benzidine qui leur donnent des résultats assez concordants pour le sel de sodium de l'ester sulfurique de l'alcool laurique, ils ajoutent les essais suivants :

a) Perte à 110°

En chauffant un échantillon à l'étuve à 110° on constate que les alkylsulfates sont volatils. La perte s'étend sur une période d'une semaine, mais à partir du neuvième jour le poids devient constant. Les auteurs ont observé que la perte augmente avec la quantité d'alkylsulfate présent et correspond à une décomposition en hy-

drocarbures volatils. Du bisulfate de sodium reste comme résidu.

La perte à 110° peut se représenter de la façon suivante :



Du sulfate acide de sodium restant, on peut donc déduire la quantité de dérivés sulfonés existant primitivement.

b) Extraction par les dissolvants.

Biffen et Dee Snell soumettent le composé à analyser à l'extraction par l'éther par durées de huit heures ? Après évaporation des solutions éthérées, ils obtiennent un résidu huileux, jaune brun sur lequel ils font les indices d'acide et d'iode, ce qui leur permet de conclure à la présence possible d'alcools gras libres, d'acides gras et de graisses neutres.

Sur une nouvelle prise d'essai, ils effectuent de la même façon et pendant le même temps une extraction par l'alcool. Ils évaporent ensuite le dissolvant au bain-marie. Ils constatent qu'il est difficile d'obtenir un résidu sec convenable, ou bien le produit noircit indiquant une altération, ou bien il retient fortement l'alcool et donne un chiffre d'extraction supérieur à 10 %.

Ils effectuent alors les cendres de ce résidu et dosent dans ces dernières le soufre. Ils considèrent celui-ci comme correspondant à l'alcool sulfoné existant dans le produit. Il y a lieu d'observer, cependant, que tout le soufre de l'alkylsulfate ne se trouve pas dans les cendres ; l'alcali, en effet, n'est pas en quantité suffisante pour le fixer complètement. Il faut donc ajouter un excès d'alcali avant de faire les cendres.

CONCLUSION.

Comme on le voit, il existe un grand nombre de méthodes d'analyse offrant un intérêt certain pour les cas où elles ont été utilisées, mais ne donnant plus que des valeurs approximatives dans la plupart des analyses. La complexité de l'opération est encore accrue s'il existe des dérivés sulfonés vrais.

Nous nous sommes donc efforcés de mettre au point une méthode d'analyse, fondée sur la séparation par les dissolvants organiques et convenant aussi bien aux esters qu'aux sulfonés vrais ou au mélange des deux.

MÉTHODE PROPOSÉE.

I. — Principe.

Nous avons précédemment montré que les produits commerciaux étaient des mélanges constitués :

1^o par des impuretés organiques : matières grasses neutres, acides gras libres, acides sulfonés non saturés, et alcools gras libres dans le cas des dérivés du type ester.

2^o par le sel de sodium du dérivé sulfoné, qui devrait constituer tout le produit si celui-ci était pur.

3^o par une partie minérale, sulfates, chlorures et carbonates.

Le principe de la méthode proposée est de faire une séparation physique simple des différents constituants, puis de soumettre à l'analyse les parties ainsi différenciées.

La séparation physique se fait par traitements sélectifs avec des dissolvants. Nous avons employé la benzine et l'alcool absolu.

a) Le choix de la benzine correspond à la nécessité d'éliminer par dissolution les impuretés organiques, en laissant insoluble le sel de sodium du dérivé sulfoné et la partie minérale.

b) Après le traitement benzénique, l'action de l'alcool absolu permet de dissoudre uniquement le sel de sodium du dérivé organique sans toucher aux sels minéraux. Les chlorures et les sulfates qui constituent le plus souvent ce dernier résidu ont, en effet, une solubilité très faible dans l'alcool absolu.

c) Après ces deux traitements il ne doit rester que l'impureté minérale, mais cette dernière retient toujours mécaniquement une très petite quantité de substance organique.

Les différentes parties isolées sont ensuite soumises à l'analyse chimique. Celle-ci consiste d'abord en une saponification par l'acide chlorydrique concentré en présence de benzine. Dans le cas d'un sel de sodium d'un ester sulfurique, on obtient d'une part l'alcool gras en solution dans le dissolvant, d'autre part le soufre dans les eaux d'hydrolyse. Si l'on est en présence d'un sulfoné vrai, celui-ci résiste à l'action hydrolysante, mais étant donné la forte acidité du milieu, il passe en solution dans la benzine sous forme d'acide sulfonique ($R-SOH^3$), le sodium correspondant reste dans les eaux mères à l'état de chlorure de sodium.

Si l'on fait, après analyse, la somme des produits retrouvés, on constate dans certains cas une légère différence par défaut, mais nous avons pour nous éclairer les résultats d'analyse des eaux d'hydrolyse.

Enfin la caractérisation des matières grasses est faite par la détermination des diverses indices chimiques.

Nous allons maintenant examiner en détail le mode opératoire et les conditions pratiques de marche de l'analyse.

II. — Généralités.

Les produits soumis à l'analyse peuvent se présenter sous les formes pulvérulentes, liquides ou pâteuses. Ils donnent par dessiccation une poudre ou ne conduisent qu'à une masse encore molle susceptible de garder l'humidité. L'une des causes de succès de la technique indiquée est de partir de produits aussi anhydres que possible. En effet, si ceux-ci contenaient encore des traces d'eau, le traitement par les dissolvants ne serait plus sélectif.

a) RÉACTION DU PRODUIT.

Nous avons constaté que les sels de sodium de composés organiques qui ont un pH nettement acide dans l'eau distillée ne sont pas insolubles dans la benzine. Ces produits, sous l'action prolongée de ce dissolvant, subissent une altération qui se manifeste par le noircissement de la masse. Après élimination du dissolvant, on obtient un résidu visqueux et noirâtre. Si, en outre, on établit une courbe des quantités dissoutes lors d'épuisements successifs, on observe que celles-ci passent par un minimum, puis augmentent rapidement par suite de l'altération du produit. Il est donc nécessaire de changer le pH du composé soumis à l'analyse et de le rendre alcalin.

On arrive de la sorte à obtenir des épuisements pratiquement nuls avec la benzine. La technique sera donnée en détail dans la troisième partie.

b) DESSICCATION.

— *On part d'un produit pulvérulent.* — Le produit placé dans une boîte à tare est introduit dans un dessiccateur à vide, contenant de l'anhydride phosphorique et du charbon actif comme substance

desséchante. Nous réalisons dans nos essais un vide de 8 millimètres de mercure avec une petite pompe rotative. Toutes les 24 heures on renouvelle les surfaces du produit. On change également le charbon actif et l'anhydride phosphorique. On répète ces opérations jusqu'à poids constant.

Pour certains corps il y a lieu de prendre quelques précautions car ils peuvent s'altérer pendant cette dessiccation.

— *Si le produit se présente sous la forme de solution ou de pâte*, on en prélève un poids rigoureusement déterminé dans une capsule tarée avec un agitateur et l'on soumet comme précédemment à l'action du vide. Si l'on parvient à un produit pulvérulent on est ramené au cas précédent. Si, au contraire, on obtient une masse non pulvérisable et plastique retenant une certaine quantité d'eau impossible à déterminer par simple action du vide, on a alors recours à l'artifice suivant. Dans une capsule d'une capacité en rapport avec la prise d'essai, on tare un agitateur à bout arrondi. On y pèse ensuite avec exactitude une prise d'essai de 4 grammes environ, puis on ajoute 10 grammes approximativement de sulfate de baryum calciné, pesé exactement. On triture l'ensemble de façon à diviser le produit aussi parfaitement que possible. On soumet, à la dessiccation jusqu'à poids constant.

Il arrive parfois que le composé, par sa dureté, ne se laisse pas diviser. Dans ce cas on ajoute 1 à 2 cm³ d'alcool ou d'un mélange benzine-alcool à parties égales, et par trituration on réalise un produit homogène. Après évaporation des dissolvants et dessiccation il reste une masse pulvérulente facile à épuiser.

On emploie du sulfate de baryum fortement calciné dont les grains ne passent pas au travers des pores de la cartouche de papier servant à l'épuisement. On l'obtient par chauffage du sulfate de baryum ordinaire au four à moufle. Si ce sel noircit, indiquant la présence de matières organiques, on l'oxyde par quelques gouttes d'acide nitrique et l'on calcine de nouveau. La masse après refroidissement, est broyée au mortier puis tamisée. On a ainsi une poudre inerte à grains très denses ne colmatant pas le filtre.

Si la dessiccation est primordiale pour l'analyse, la teneur en eau est secondaire dans les résultats, car elle varie avec les différents échantillons et le mode de conservation du produit.

c) PRISE D'ESSAI.

La plupart des produits ayant tendance, sous l'action de la benzine à gonfler et à donner une masse gélatineuse difficilement épuisable, nous les avons mélangés avec du sulfate de baryum calciné. On opère de la façon suivante.

On place une cartouche à épuisement dans un cristalliseur de forme haute et de diamètre légèrement supérieur à celui de la cartouche. L'ensemble est disposé sur un papier glacé noir afin de récupérer les pertes par projection. On peut remplacer la cartouche par un filtre, mais dans ce cas la prise d'essai est moindre et les plis du filtre rendent les lavages ultérieurs difficiles.

Dans notre appareil d'épuisement nous avons utilisé des cartouches cellulosiques de 1 cm.8 de diamètre sur 9 cm. de haut.

Dans une capsule tarée, on pèse une prise d'essai du produit mélangé avec du sulfate de baryum, puis on le fait passer à l'aide d'un agitateur dans la cartouche précédente, en évitant toute perte. Comme il adhère toujours des traces de substance aux parois de la capsule, on reporte cette dernière sur la balance et l'on pèse à nouveau 3 grammes de sulfate de baryum calciné, on triture pour absorber ces dernières parties et l'on introduit comme précédemment dans la cartouche.

En maintenant l'agitateur au-dessus de la capsule, on l'essuie avec un léger tampon de coton hydrophile, on opère de même pour la capsule et l'on obture la cartouche avec ce tampon.

En définitive, le contenu de la cartouche comprend, en commençant par le fond, le mélange corps à analyser + sulfate de baryum, au-dessus une couche de sulfate de baryum pur et enfin, le tampon de coton. La présence de ces deux derniers joue un rôle physique lors de l'épuisement de ces deux derniers.

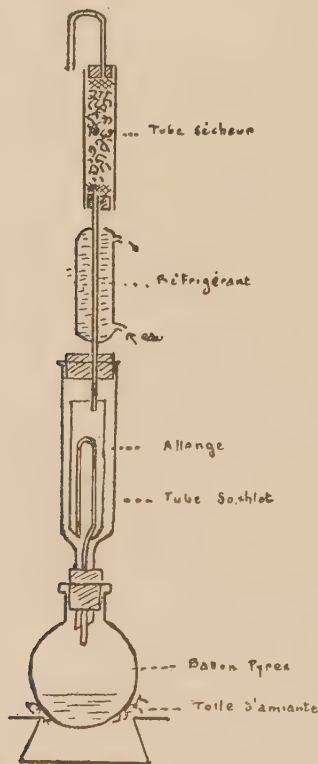
Nous opérions au début sans placer de sulfate de baryum au-dessus du produit et nous obtenions toujours des liquides benzéniques opalescents, sans doute, par suite de l'entraînement de la substance. L'addition d'une couche de sulfate de baryum a supprimé cet inconvénient et a toujours conduit à des solutions limpides.

La cartouche ainsi préparée est placée 24 heures dans le vide en présence d'un desséchant, afin d'éliminer les traces d'humidité absorbées pendant les manipulations. Au bout de ce temps on l'introduit dans l'appareil à épuisement.

d) ÉPUISEMENTS.

La cartouche ainsi préparée doit être soumise à l'action des dissolvants organiques. Nous avons employé, après de nombreux essais, la benzine et l'alcool absolu.

Si l'on opère dans un appareil contenant des traces d'humidité on voit très nettement, lors de l'épuisement benzénique, de petites



gouttelettes d'eau condensées sur les parois, au-dessus de la région occupée par les vapeurs de benzine. Elles se réunissent dans le réfrigérant sous forme de gouttes d'eau qui tombent finalement dans la cartouche. A ce moment, on a un épuisement par le mélange benzine-eau, le liquide d'extraction devient opalescent et donne, après repos, un dépôt floconneux blanchâtre au fond du ballon.

Il est alors nécessaire de filtrer la solution obtenue car la quantité de soufre trouvée à l'analyse serait beaucoup trop forte, l'eau

entraînée avec la benzine ayant dissous une petite quantité de sel de sodium.

De même, lors des épuisements alcooliques, l'humidité en abaissant le titre de l'alcool, facilite la dissolution de la partie minérale.

e) APPAREIL.

Nous avons employé deux types d'appareil à épuisement, le Soxhlet et l'appareil de Kumagawa.

1^o Appareil à épuisement de Soxhlet.

Celui-ci est constitué par un tube de verre assez étroit de deux centimètres de diamètre sur 11 centimètres de long, muni à la partie inférieure d'un ajutage recourbé de siphon. On place à l'intérieur la cartouche à épuiser. Ce tube de Soxhlet est lui-même introduit dans une allonge de verre de dimensions appropriées. L'allonge, par l'intermédiaire d'un bouchon de liège, est surmontée d'un réfrigérant ascendant. Primitivement, nous avons employé un réfrigérant de Vigreux, mais nous avons constaté que le volume d'air important amenait la condensation des traces d'eau. Nous l'avons remplacé par un réfrigérant à tube étroit à orifice latéral dans la partie interne de l'allonge, ce qui régularise la condensation des vapeurs.

Le liquide d'épuisement est placé dans un ballon de verre Pyrex de 200 cm³ à fond rond et susceptible de résister au vide. En outre, pour répartir l'action de la chaleur, le ballon est entouré d'une toile d'amiante.

La grande masse d'air partiellement humide contenue dans l'appareil et les raccords de liège non rigoureusement étanches sont de graves inconvénients. En outre, les vapeurs du dissolvant, avant de se condenser dans le réfrigérant, doivent parcourir l'allonge, ce qui nécessite une augmentation de la durée de chauffe. Ce chauffage prolongé pendant des heures, altère le produit dissous. Nous avons ainsi constaté, qu'après une ébullition prolongée, une partie de l'extractum devenait insoluble même en présence de dissolvant neuf.

Nous avons donc finalement remplacé cet appareil par celui de Kumagawa.

2^o Appareil de Kumagawa.

Nous avons utilisé deux appareils : un microkumagawa et un autre d'une contenance de 500 cm³.

Le microkumagawa est intéressant lorsqu'on opère sur un produit se laissant facilement épuiser par les dissolvants organiques sans former de gelée.

L'appareil est constitué par un ballon à fond plat dont le diamètre du col n'est que légèrement inférieur à celui de la base. A l'intérieur, reposant sur trois griffes, se trouve une petite nacelle ou panier dont le fond se prolonge par un tube très fin recourbé en forme d'U et destiné à siphonner le liquide après son passage à travers la cartouche. Entre le réfrigérant et le corps de l'appareil, s'adapte par des rodages émeri un raccord de verre destiné à condenser les vapeurs au centre et sur les parois externes de la cartouche. En outre, le réfrigérant est surmonté d'un tube sécheur. Celui-ci a un double rôle : supprimer les traces d'humidité à l'intérieur de l'appareil et dessécher l'air ambiant qui pourrait pénétrer lors des variations de pression pendant l'épuisement.

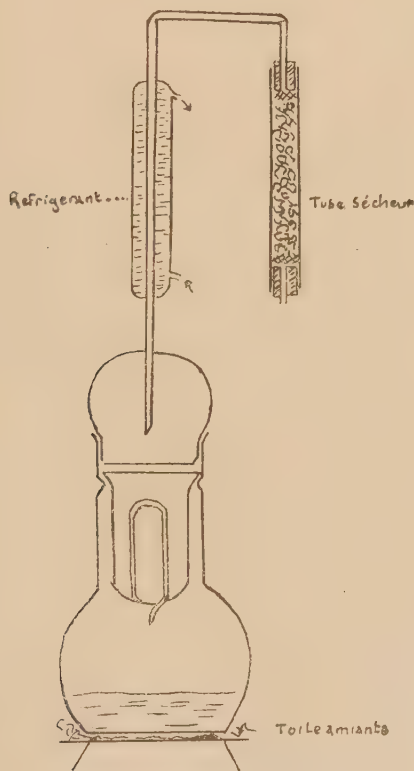
Ce tube sécheur est formé par un tube de verre effilé à l'une de ses extrémités, l'autre s'adaptant au sommet du réfrigérant par un raccord de caoutchouc. L'intérieur est rempli de morceaux de chlorure de calcium fondu, maintenus aux deux bouts par un tampon de coton de verre. Lorsque l'appareil est au repos on obture l'extrémité libre par une baguette de verre. Enfin, comme pour l'appareil précédent, l'ensemble repose sur une plaque d'amiante.

Les avantages de l'appareil de Kumagawa résident dans le remplacement des raccords de liège par des rodages émeri ; dans la diminution du chauffage, grâce à la position de la nacelle dans le col même du ballon ; dans l'épuisement systématique de la cartouche ; dans le volume restreint de l'appareil et surtout dans la faible quantité de dissolvant employé, 20 à 30 cm³.

Dans le cas du microkumagawa, la cartouche correspondant au panier ayant des dimensions trop faibles pour la prise d'essai nous l'avons remplacée par un filtre à bord élevés. Pour l'obtention de ce filtre, on se sert de papier-filtre ordinaire, on s'assure au préalable qu'il ne possède pas de trous ou de pores trop gros. On le plie et on le dispose dans le panier de façon qu'il offre une capacité aussi grande que possible. L'ensemble de l'appareil est séché pendant 12 heures à l'étuve à 80°. Après ce temps, on introduit la prise d'essai

d'environ deux grammes dans le filtre, puis l'on soumet à l'action du vide en présence de substances desséchantes.

Lorsqu'il est nécessaire de diviser préalablement le produit avec du sulfate de baryum calciné, la nacelle du Kamagawa a une contenance trop faible, et nous utilisons alors un appareil du même type, mais de 500 cm³ de volume.



Les avantages et les précautions à prendre sont identiques. La cartouche employée a 2 cm. 8 de diamètre sur 9 cm. de long ce qui permet une prise d'essai de 4 gr. de substance pour 17 gr. de sulfate de baryum. On emploie de 60 à 80 cm³ de dissolvant.

III. — Conditions expérimentales.

Conduite de l'analyse.

L'analyse comprend deux parties :

- 1° Une extraction physique constituée par les épuisements ;
- 2° L'analyse chimique.

A) EPUISEMENTS.

a) *Epuisements benzéniques.*

La cartouche et l'appareil étant préparés comme il est indiqué aux généralités, on introduit 60 cm³ de benzine rectifiée par distillation et, sans adapter immédiatement le réfrigérant, on commence à chauffer. Au moment où les vapeurs benzéniques s'échappent du col indiquant que l'appareil est purgé d'air, on adapte le réfrigérant ascendant et on règle le chauffage pour un épuisement continu et modéré. La proportion du produit soluble dans la benzine étant généralement faible on poursuit les épuisements par fraction de 10 heures. Le liquide d'extraction doit être limpide. Par précaution pour éliminer toutes traces de sulfate de baryum qui auraient pu être entraînées, on filtre.

Si le liquide d'épuisement est très mobile, la filtration est pratiquée à la température ordinaire, au contraire, si le produit a tendance à se prendre en gelée, on opère sur un entonnoir à filtration chaude. A l'aide d'une pipette, on prélève le liquide d'extraction et on le fait couler dans un filtre disposé sur un entonnoir de Joulie. On recueille le filtrat dans un ballon taré. On a employé des ballons de verre Pyrex à col court et à fond^r rond, susceptibles de résister au vide. Après filtration, on lave l'appareil et le filtre avec de la benzine bouillante. Avec du dissolvant neuf, on effectue un autre épuisement dans les mêmes conditions et pendant le même temps. On poursuit les épuisements benzéniques jusqu'à l'obtention d'un extractum inférieur à 1 % de la prise d'essai.

Evaporation du dissolvant. — Pour connaître la quantité de substances dissoutes à chaque épuisement, il est nécessaire d'évaporer le dissolvant. Nous avons adopté la méthode d'évaporation à froid

dans le vide afin d'éliminer les pertes toujours possibles par entraînement avec la distillation. Nous opérons de la façon suivante. Le ballon est réuni à une fiole de garde et l'ensemble est relié à une trompe à vide. On augmente progressivement le vide, en imprimant avec la main un vif mouvement de rotation pour éviter tout soubressaut et projection de liquide. Au bout de quelques instants, la température s'est suffisamment abaissée pour que l'évaporation devienne lente et que l'on puisse abandonner le liquide à l'action du vide. Vers la fin, on agite de nouveau le ballon pour éviter les projections qui se produiraient si on laissait se former une croûte solide.

Lorsqu'il ne reste plus de dissolvant, on supprime le vide et on essuie soigneusement le ballon. On le pèse lorsqu'il est revenu à la température ordinaire.

La dessiccation est poursuivie dans le vide en présence d'anhydride phosphorique et de charbon actif jusqu'à poids constant. Durant la première journée on effectue plusieurs pesées, puis on les espace de 24 en 24 heures.

Les fractionnements benzéniques sont généralement très faibles, on les réunit avant d'effectuer l'analyse chimique.

b) *Épuisements alcooliques.*

Il est d'abord nécessaire de priver le produit des traces du premier dissolvant avant de le soumettre à l'action du second. Pour cela, on introduit la cartouche dans une allonge de verre dont le tube est placé dans une fiole de KITASATE en relation avec une trompe à vide. La partie supérieure de l'allonge est obturée avec un tampon de coton destiné à fixer les poussières atmosphériques. On fait circuler dans l'ensemble un courant d'air sec rapide. L'élimination des dernières traces de dissolvant est enfin poursuivie dans un dessiccateur à vide.

Après cette dessiccation, on remplace dans l'appareil à épuisement avec 60 cm³ d'alcool absolu. On pratique l'extraction de la même façon que précédemment.

On emploie l'alcool absolu pour dissoudre le sel de sodium du dérivé sulfoné et laisser en résidu la partie minérale. Celle-ci est généralement formée par du sulfate de sodium. La solubilité dans l'alcool absolu de ce sel est infime et de l'ordre de 0,03 %. En opérant dans un appareil sec, la quantité entraînée lors des épuisements est donc très faible.

Le sel de sodium du dérivé sulfoné étant très soluble dans l'alcool, le premier épuisement n'est maintenu que pendant 5 heures afin de soustraire le produit dissous à l'action prolongée de la chaleur. Comme précédemment, on fait passer la liqueur alcoolique dans un ballon taré. Les épuisements suivants sont pratiqués, par fractions de 10 heures, avec de l'alcool neuf, jusqu'à extraction pratiquement nulle.

Les premiers épuisements alcooliques sont limpides, très chargés en substance et donnent par refroidissement des amas volumineux. Au contraire, les derniers sont fortement colorés. Un faible résidu insoluble dans l'alcool bouillant, mais soluble dans l'eau reste dans la cartouche.

Trois épuisements sont généralement suffisants ? Suivant leur masse, on les réunit, ou bien on les analyse séparément.

L'évaporation du dissolvant et la dessiccation jusqu'à poids constant se pratiquent comme pour la benzine.

c) Reprise par l'eau.

Lorsque les épuisements alcooliques sont terminés, on démonte l'appareil et l'on retire la cartouche. On rince l'appareil avec quelques centimètres cubes d'eau bouillante, que l'on recueille dans une fiole conique. On perce la cartouche et l'on entraîne son contenu dans le même vase par un jet de pissette. On porte à l'ébullition pour dissoudre les produits sulfonés peu solubles à froid, on passe sur un filtre sans cendre et on recueille dans une fiole jaugée de 100 cm³. On entraîne sur le filtre le résidu de sulfate de baryum. On fait bouillir d'autre part la cartouche vide et les filtres qui ont servi aux différents épuisements. On complète à 100 cm³, avec cette solution, le volume du liquide précédemment filtré. Cette liqueur est analysée ultérieurement.

Le filtre et le sulfate de baryum sont desséchés à 100°. On fait les cendres du filtre puis on y ajoute le précipité. Après reprise par quelques gouttes d'acide nitrique et sulfurique, on calcule à nouveau et on pèse. La quantité de sulfate de baryum retrouvée est égale aux erreurs de manipulations près, à celle ajoutée dans la prise d'essai.

B) ANALYSE CHIMIQUE.

Elle comprend trois parties en rapport avec les trois extractions précédentes et consiste en une hydrolyse acide en présence de dissolvant.

a) *Analyse de l'extrait benzénique.*

Les solutions benzéniques étant diluées, on les réunit pour l'analyse afin de diminuer les causes d'erreur.

On a vu que les épuisements benzéniques avaient pour but de dissoudre les impuretés grasses : alcools gras libres, acides gras, esters acides ou dérivés sulfonés vrais non salifiés, il est donc intéressant de doser l'acidité de l'extraction benzénique.

1° *Dosage de l'acidité.*

Après pesée à poids constant, les fractionnements benzéniques sont redissous dans 30 cm³ de benzine. On ajoute 20 cm³ d'eau distillée et, en présence de II gouttes de phtaléine, on dose l'acidité avec une solution de soude normale cinquantième. On constate, en général, une légère acidité. Cependant le terme du virage est difficile à saisir, soit par suite de la disparition de la teinte rouge, fait dû à l'hydrolyse du savon formé, soit parce que le produit donne une émulsion laiteuse et stable avec la benzine et l'eau.

2° *Saponification.*

Après dosage de l'acidité, on revient en milieu nettement acide par addition de 25 cm³ d'acide chlorhydrique concentré. Pour éviter l'échauffement de la masse, on verse celui-ci lentement et en agitant.

Le ballon est relié à un très grand réfrigérant ascendant et l'ensemble placé sur un bain-marie.

Au début, le contenu du ballon est trouble ou sous forme d'émulsion. Dès la température ordinaire et plus rapidement à chaud, l'ensemble se sépare en deux couches qui se clarifient peu à peu. A la partie supérieure, la benzine donne une couche colorée en brun, montrant ainsi que l'hydrolyse des esters acides ou le rélargage des sulfonés vrais commence même à froid en milieu fortement acide.

La saponification est poursuivie pendant 24 heures au bain-marie bouillant.

Durant cette opération la benzine intervient pour dissoudre les matières grasses libérées et éviter leur altération par contact prolongé avec l'acide concentré.

Nous opérons primitivement en présence d'éther, mais le bas point d'ébullition de ce dissolvant nous forçait à hydrolyser à une température voisine de 35°. Pour s'assurer que la saponification était complète, on effectuait une deuxième hydrolyse sur une partie aliquote des eux-mères précédentes. Nous avons ensuite préféré la benzine qui permet d'opérer plus près de 80° et qui offre le grand avantage de ne pas dissoudre d'eau. On supprime ainsi la dessiccation sur du sulfate de sodium desséché, comme il fallait le faire pour les solutions éthérées de corps gras.

Le réfrigérant est démontré et lavé avec 30 cm³ de benzine. Cette dernière sert à un deuxième épuisement des eaux d'hydrolyse. Après repos et décantation, on réunit les solutions benzéniques et l'on soumet à l'évaporation avec le même dispositif et les mêmes précautions que précédemment.

Très souvent, après agitation des liqueurs acides avec la benzine, la partie aqueuse reste opalescente, même après un repos prolongé. Pour détruire cette émulsion, il suffit dans la plupart des cas de laisser les liquides s'écouler goutte à goutte. Nous avons cherché si la benzine, dissolvant non oxygéné, n'enlevait pas la totalité des alcools gras hydrolysés. Pour le constater, nous avons effectué un troisième épuisement avec l'éther. Ce dernier, recueilli dans un ballon taré, après filtration sur du sulfate de soude anhydre est évaporé à la trompe à vide, le résidu obtenu est de l'ordre du centigramme. L'élimination des corps gras est donc totale par agitation avec la benzine.

3° *Dosage des corps gras.*

Après évaporation du dissolvant, le résidu est généralement faible. Il correspond aux impuretés grasses pour les esters sulfuriques, ou aux acides sulfoniques pour les sulfonés vrais. Leur faible quantité ne permet, en général, que la détermination de l'indice de réfraction, le dosage de l'acidité et la recherche du soufre directement combiné.

Pour le dosage de l'acidité, on dissout tout ou partie des corps gras dans l'éther. On titre avec une solution N/50 de soude en présence de phtaléine. Le dosage est souvent positif, mais donne des

résultats très faibles. Après obtention de la neutralité on observe trois couches :

1° A la partie inférieure, une émulsion colorée en rouge, formée par une solution aqueuse de savon sodique.

2° Une couche moyenne brune d'aspect gélatineux, constituée par une émulsion hydro-éthérée due aux savons, celle-ci disparaît par acidification.

3° Enfin une couche supérieure éthérée colorée en jaune et contenant les corps neutres.

Recherche du soufre combiné. — Quand on ne possède que peu de corps gras on se sert du dosage précédent. On évapore à douce chaleur dans une capsule de platine avec un mélange oxydant, formé par du carbonate de sodium et du nitrate de potassium à parties égales. On triture l'ensemble avec une agitateur. On essuie ce dernier avec un morceau de filtre sans cendres. On dessèche et l'on chauffe jusqu'à fusion. Après refroidissement on reprend par l'eau la masse formée et l'on dose l'acide sulfurique avec une solution de chlorure de baryum à 10 %, après acidification chlorhydrique.

Pour un ester sulfurique ce dosage est négatif, on observe tout au plus un léger louche. Au contraire, pour les sulfonés vrais qui ont passé dans la benzine à l'état d'acides sulfoniques la quantité de soufre dosée est élevée.

Pour la fusion alcaline il faut employer un excès de carbonate de sodium pour que tout le soufre passe à l'état de sulfate neutre de sodium.

4° *Traitement des eaux d'hydrolyse.*

Sur les liquides amenés au volume de 100 cm³, on prélève 50 cm³, et l'on fait directement agir à l'ébullition, une solution de chlorure de baryum à 10 %, la liqueur étant par elle-même déjà acidifiée.

La quantité de soufre pouvant être faible, et par suite le précipité très lent à se former, on laisse une demi-heure au bain-marie bouillant. Après repos de 24 heures, on filtre sur un filtre sans cendre. On sèche et calcine.

Pour les esters sulfuriques ce dosage donne des résultats très faibles, et nuls pour les sulfonés vrais.

5° *Résidu sec.*

On l'obtient par évaporation de 20 cm³ des eaux d'hydrolyse à l'étuve à 50°, certains produits charbonnant à température plus élevée. Pour éliminer l'excès d'acide chlorhydrique libre, non volatil à cette température, on poursuit la dessiccation dans le vide jusqu'à poids constant.

6° *Résidu fixe.*

On reprend le résidu précédent par quelques gouttes d'acide sulfurique concentré et l'on évapore avec précaution. On calcine ensuite au chalumeau jusqu'à fusion du résidu. Après refroidissement et pesée on a le résidu fixe à l'état de sulfate neutre de sodium.

a) *Analyse de l'extractum alcoolique.*

On pratique en général trois épuisements alcooliques. Le premier est très riche en substances dissoutes. Il est analysé séparément. On réunit les deux autres.

L'extractum alcoolique est dissout dans 30 cm³ de benzine, puis l'on verse lentement et en agitant 30 cm³ d'acide chlorhydrique concentré. On observe un échauffement de la masse et on obtient une émulsion blanche assez stable. Peu à peu la couche aqueuse devient limpide et la couche benzénique contenant en dissolution les alcools gras libérés et les acides sulfoniques, se sépare fortement colorée.

La saponification est poursuivie au bain-marie bouillant pendant 24 heures. Après ce temps, avec les mêmes précautions que pour l'extractum benzénique, on sépare les corps gras et les eaux d'hydrolyse.

DOSAGE DES CORPS GRAS.

Les solutions benzéniques sont évaporées à la trompe à vide.

1° *Pesée.*

Le résidu est pesé avant et après passage dans le vide en présence de substances desséchantes et absorbantes. Avec les alcools gras, en particulier, ceux qui ont une certaine tension de vapeur dans le vide on n'arrive jamais à un poids rigoureusement constant. Il faut donc effectuer plusieurs pesées par jour, tout au moins au début afin de déterminer le moment où les dernières traces de benzine ont été

éliminées. On le voit facilement sur la courbe des pertes de poids par un brusque changement des directions.

Nous avons fait des essais sur l'alcool laurique pur, placé dans le vide en présence d'anhydride phosphorique et de charbon actif. Nous avons constaté une perte de poids assez importante dans les trois premiers jours. Au bout de huit jours elle est encore de 0,32 % par 24 heures. Elle se stabilise vers le 20^e jour et correspond à une diminution totale de 7,2 %.

Dans le cas d'une analyse, le résidu obtenu est assez important pour que l'on puisse effectuer les indices chimiques et la recherche du soufre directement combiné, par fusion alcaline.

2° Recherche au soufre combiné.

Sur 0 gr. 50 de corps gras on effectue une fusion alcaline en tous points identique à celle pratiquée pour l'extraction benzénique. On peut répéter les mêmes conclusions.

3° Indices chimiques.

Nous avons déterminé les indices suivants :

Indice de réfraction.

Indice d'iode.

Indice acétylè.

Indice de saponification.

a) *Indice de réfraction.* — Pour les corps gras liquides à la température ordinaire, ou fusibles à température peu élevée, on détermine l'indice de réfraction avec l'appareil de Zeiss-Abbe qui permet d'opérer sur une goutte de produit. Il faut cependant que ce dernier ne soit pas de coloration foncée.

b) *Indice d'iode.* — On le détermine par la méthode de Hubl sur une prise d'essai de 0 gr. 50.

c) *Indice d'acétylè.* — Comme nous ne possédons que peu de corps gras, nous opérons de la façon suivante :

Dans un ballon en verre pyrex de 60 cm³, placé sur une plaque d'amiante, on porte à l'ébullition pendant deux heures avec un réfrigérant à reflux, 1 gr. de corps gras en présence de 3 cm³ d'anhydride acétique.

Après refroidissement, on dissout dans l'éther de pétrole et l'on agite dans une petite ampoule à décantation avec de l'eau distillée

pour éliminer l'excès d'anhydride acétique. On continue jusqu'à neutralité des eaux de lavage. On décante alors la solution éthérée dans un cristalliseur et on laisse l'éther s'évaporer spontanément. On termine l'élimination du dissolvant dans le vide. On prélève alors 1 gr. du dérivé acétyle obtenu et l'on effectue une saponification d'une heure au bain-marie bouillant, en présence de 10 cm³ d'alcool à 95° et de 10 cm³ d'une solution titrée de potasse alcoolique.

Après refroidissement, on titre l'excès de potasse avec une solution normale d'acide chlorhydrique en présence de phtaléine. On exprime l'indice d'acétyle en milligrammes de potasse nécessaire pour neutraliser l'acide acétique libéré par la saponification d'un gramme de corps gras acétylé.

Pour les sulforicmates il faut déduire l'indice de saponification.

a) *Indice de saponification.* — On saponifie 0 gr. 50 de corps dissout dans 10 cm³ d'alcool à 95° en présence de 10 cm³ de potasse alcoolique pendant une heure au bain-marie. Après refroidissement on titre comme précédemment l'excès de potasse. On rapporte à un gramme de produit.

TRAITEMENT DES EAUX D'HYDROLYSE.

Comme pour la fraction benzénique, on fait passer les liqueurs acides dans un flacon jaugé et l'on amène à un volume total de 100 cm³ avec l'eau qui a servi à rincer l'ampoule et le ballon.

1° *Dosage du soufre libéré.* — Sur 50 cm³, on dose comme précédemment par pesée à l'état de sulfate de baryum. Après reprises par quelques gouttes d'acide sulfurique, on calcine.

Avec les esters sulfuriques, le précipité est toujours abondant. Il est au contraire faible ou nul pour les sulfonés vrais. Une petite quantité de ce composé peut s'altérer pendant la saponification prolongée.

2° *Résidu sec.* — On l'obtient comme dans le cas de l'extractum benzénique, par évaporation à l'étuve à 50° de 20 cm³ de la liqueur d'hydrolyse. Sa valeur est toujours élevée.

Sur ce résidu sec on dose les chlorures par la méthode de Charpentier-Volhard. Pour cela, le résidu est redissous dans quelques centimètres cubes d'eau. On ajoute 2 cm³ d'acide nitrique et 10 cm³ d'une solution normale dixième d'azotate d'argent. On titre l'excès

par une solution de sulfocyanate d'ammonium au même titre, en présence d'alun de fer comme indicateur. La différence donne la quantité de nitrate d'argent réellement employée et par suite, la teneur en chlorure de sodium du résidu.

3^o *Résidu fixe.* — Sur un deuxième résidu sec que l'on reprend par quelques gouttes d'acide sulfurique, on détermine après calcination au chalumeau la valeur du résidu fixe en l'exprimant en sulfate neutre de sodium.

C) ANALYSE DU RÉSIDU INSOLUBLE DANS LES DISSOLVANTS ORGANIQUES.

La partie du produit résistant à l'action du dissolvant organique est constituée par des sels minéraux et un peu de matières organiques retenues mécaniquement par ces derniers. Ce résidu a été dissous dans l'eau et le liquide amené au volume de 100 cm³.

La solution obtenue est limpide, cependant pour les produits à base de laurylsulfate de sodium, on observe une légère opalescence et un dépôt blanchâtre dans la ficelle après un repos de plusieurs jours. Celui-ci est dû à une moindre solubilité à froid. Pour le faire disparaître il suffira de plonger le ballon pendant quelques instants dans l'eau chaude. Le produit reste alors en sursaturation pendant quelques temps.

La partie minérale est essentiellement constituée par des sulfates ou des chlorures, parfois un mélange des deux. Nous n'avons jamais rencontré d'acétates.

1^o *Résidu sec.* — On effectue un résidu sec sur 20 cm³ dans une capsule tarée comme à l'ordinaire.

2^o *Résidu fixe.* — Sur ce dernier, on détermine le résidu fixe. Après pesée à l'état de sulfate de sodium, on en déduit le sodium total.

3^o *Dosage des sulfates et des chlorures.* — Sur une autre prise d'essai de 20 cm³ acidifiée par l'acide nitrique on précipite les sulfates par une solution de nitrate de baryum à 10 %. On complète à 50 cm³. Après filtration, on recherche et l'on dose, si nécessaire, les chlorures présents sur une partie aliquote par la méthode de Charpentier-Volhard.

4^o *Recherche du sodium.* — Sur quelques centimètres cubes de la

liqueur, on s'assure avec le réactif de Streng que l'on a bien affaire à des sels de sodium.

5° *Dosage des matières organiques.* — Sur 50 cm³ de liqueur on pratique une hydrolyse selon la technique habituelle.

On sépare les corps gras solubles dans la benzine et l'on pèse le résidu après évaporation et dessiccation. On tient compte qu'il ne représente que la moitié du résidu initial. Sa faible quantité ne permet aucune détermination d'indice.

Les eaux d'hydrolyse sont amenées au volume de 100 cm³ et on opère comme précédemment.

Sur deux prises d'essai de 20 cm³ on fait les résidus secs, l'un sert à la détermination du résidu fixe, l'autre au dosage des chlorures.

Sur 50 cm³ on dose le soufre par précipitation à l'état de sulfate de baryum. Le soufre ainsi dosé correspond aux sulfates minéraux présents.

IV. — Expression des résultats.

Nous suivrons le même plan, que pour l'analyse. Les résultats seront tous rapportés à 100 gr. de produit desséché.

A) EPUISEMENTS.

La somme des poids des produits provenant des épuisements benzéniques, alcooliques et du résidu repris par l'eau doit être voisine de la prise d'essai.

Si le chiffre trouvé est nettement supérieur, la cause doit en être recherchée dans une dessiccation insuffisante des produits pesés ou dans le fait que du sulfate de baryum a pu passer au travers des pores du filtre.

B) ANALYSE CHIMIQUE.

a) *Fractionnements benzéniques.*

L'acidité est la quantité de soude exprimée en grammes nécessaire pour la neutralisation de 100 gr. de produit.

La forte coloration de certains composés ou leur facile émulsion empêche de réaliser cette détermination avant hydrolyse. Après saponification, l'acidité des corps gras séparés est généralement nette, même avec les alcools sulfonés.

Pour les sulfonés vrais, cette acidité est notable, les composés passant en solution dans la benzine sous forme d'acides sulfoniques libres.

La détermination du soufre par fusion alcaline des corps gras précédents donne des résultats nuls pour les esters sulfuriques et positifs pour les autres dérivés. On l'exprime en grammes de soufre pour 100 gr. de produit.

Les résidus secs obtenus avec les liqueurs d'hydrolyse sont trop faibles pour permettre toute détermination complémentaire autre que le soufre. Celui-ci est dosé dans la liqueur aqueuse et exprimé en (SO^3Na), forme sous laquelle il se trouvait initialement dans le produit.

b) *Fractionnements alcooliques.*

Ceux-ci correspondent, en principe, au sel de sodium du dérivé sulfoné. Si plusieurs fractionnements ont été analysés séparément, on présente les résultats à part.

Les résidus secs provenant des corps gras hydrolysés sont rapportés à 100 gr. du composé primitif.

Le soufre est, aussi rapporté à 100 gr. de produit.

Dans les liqueurs d'hydrolyse on exprime le soufre dosé en — SO^3Na) pour 100, forme sous laquelle le soufre se trouve combiné.

Après hydrolyse le résidu contient du chlorure de sodium, du sulfate acide de sodium et un peu de matières organiques. Etant donnée la forte acidité du milieu, le soufre se trouve à l'état de sulfate acide de sodium. On calcule ce sel d'après le soufre dosé et l'on en déduit le sodium correspondant.

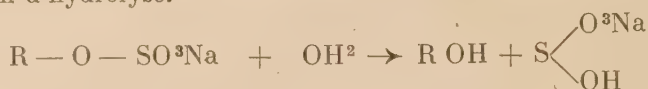
Le chlorure de sodium est dosé et ramené à 100 gr. du composé primitif.

La somme du chlorure et du sulfate acide de sodium redonne sensiblement le résidu obtenu par évaporation et dessiccation directe.

Enfin, la somme des quantités de sodium correspondant au chlore et au bisulfate doit redonner le chiffre du sodium total du résidu fixe.

Esters sulfuriques. — La somme des corps gras dosés et du (SO^3Na) calculé par le soufre redonne généralement le chiffre de l'extractum sec correspondant. Lorsque la différence entre ces deux résultats dépasse 1 %, il faut faire intervenir l'analyse du résidu d'hydrolyse qui contient du chlore et en déduisant du résidu total le chlore dosé.

Il faut aussi connaître le poids moléculaire approximatif des alcools gras pour déduire une molécule d'eau correspondant à la réaction d'hydrolyse.



Les résultats trouvés redonnent alors le chiffre de l'extractum à 1 % près ce qui est normal vu les nombreuses manipulations.

Sulfonés vrais. — Si la recherche du soufre dans les eaux d'hydrolyse est négative, la somme du composé séparé par la benzine et du sodium trouvé dans le résidu fixe doit redonner le chiffre de l'extractum. Si, au contraire, on a constaté la présence de soufre dans les liqueurs aqueuses, il faut en tenir compte. On l'évalue comme pour les esters sulfuriques.

c) *Résidu repris par l'eau.*

Le résidu sec est rapporté à 100 gr. de produit. Le résidu fixe pesé à l'état de sulfate neutre de sodium donne le sodium total.

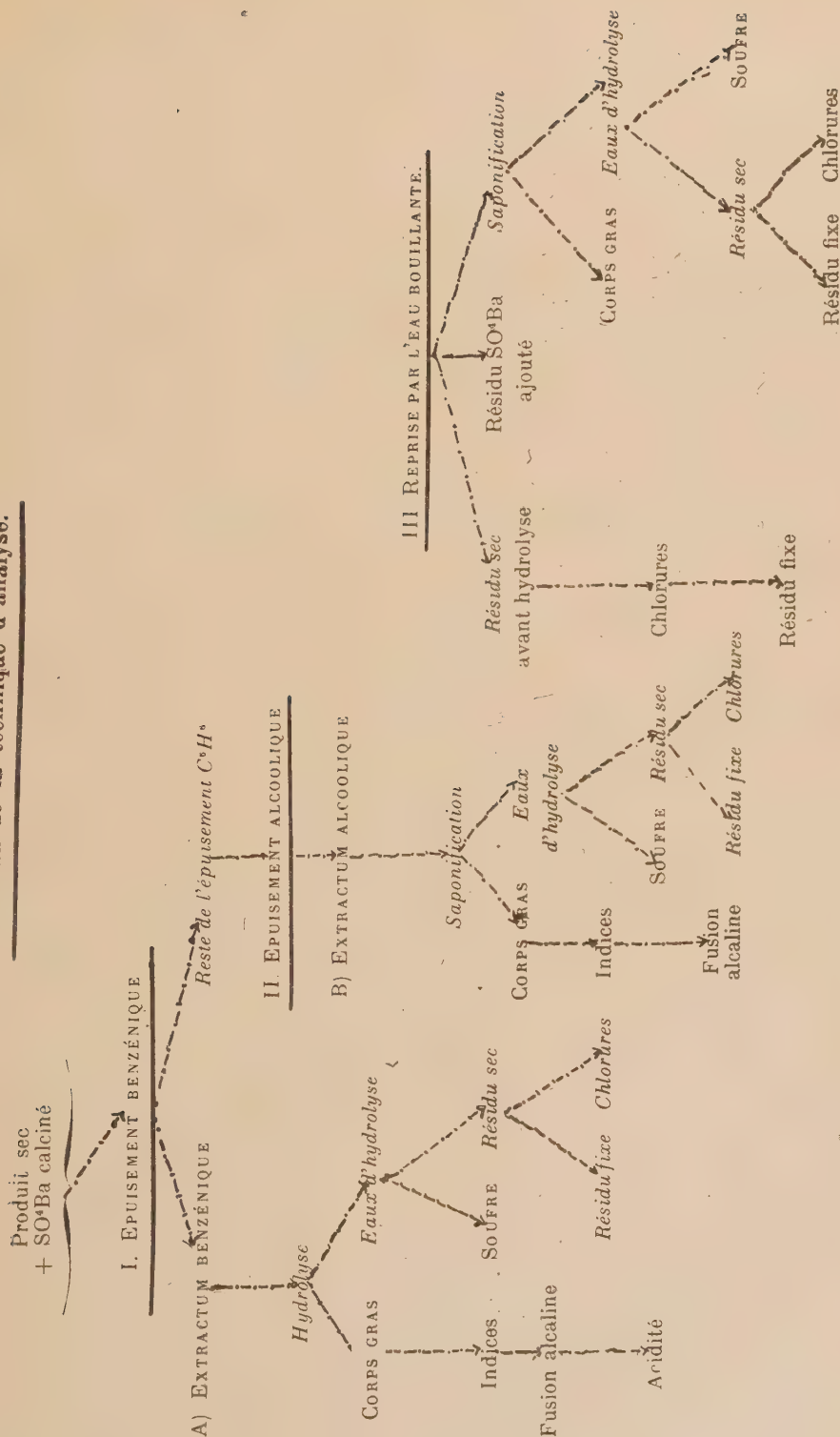
Le soufre. — Celui-ci est exprimé en sulfate neutre de sodium. La quantité revenant à la matière organique est très faible et l'on commet une erreur moindre en évaluant la totalité du soufre en sulfate neutre de sodium que si l'on cherchait à faire une différenciation.

Résidu sec. — On effectue deux résidus secs, sur l'un on dose les chlorures, sur l'autre, on pratique les résidus fixes, d'où l'on déduit le sodium total. On évalue d'autre part le soufre trouvé en SO^4HNa . La somme $SO^4HNa + ClNa$ doit redonner à très peu près le chiffre trouvé pour le résidu sec, de même que la somme des sodium correspondants redonne le chiffre du sodium total.

La somme corps gras libérés + SO^3Na doit redonner le chiffre du résidu sec trouvé avant hydrolyse. Si, initialement on a trouvé des chlorures, il faut en tenir compte.

Nous donnons ci-dessous un schéma de la conduite d'analyse.

Schéma de la technique d'analyse.



TROISIÈME PARTIE

**RÉSULTATS ANALYTIQUES
FOURNIS PAR DIFFÉRENTS PRODUITS**

A) DÉRIVÉS ESTERS SULFURIQUES

1° Alcool laurique sulfoné.

Produit N° I.

Celui-ci se présente sous la forme d'une poudre blanche très tenue, dont l'odeur rappelle celle du savon.

Dans l'eau la solubilité s'élève avec la température. On obtient un liquide opalescent donnant par repos un précipité pulvérulent. Par agitation, on observe une mousse légère et persistante, le précipité se met en suspension et donne des ondes moirées.

Avec l'eau distillée, la réaction est nettement alcaline et donne un pH voisin de 9, 6. Ce dernier ne varie pas pendant plusieurs semaines, ce qui montre la résistance du produit à l'hydrolyse aqueuse.

ANALYSE.

Nous avons suivi la technique précédemment indiquée. A titre d'exemple, nous examinerons cette première analyse avec quelques détails.

PRISE D'ESSAI.

Le produit est placé dans le vide en présence de substances desséchantes jusqu'à poids constant. Une prise d'essai de 4 grammes est mélangée avec 12 grammes de sulfate de baryum calciné, puis soumise à l'action des dissolvants.

FRACTIONNEMENTS.

a) *Épuisements benzéniques.*

Au contact de la benzine chaude, le produit augmente de volume et donne une masse gélatineuse.

La liqueur d'épuisement se présente sous forme d'une solution jaune clair parfaitement limpide.

Après évaporation du dissolvant et dessiccation jusqu'à poids constant, on obtient, sur les parois du ballon, une gelée incolore, translucide. A l'intérieur de celle-ci on observe de très fins cristaux en aiguilles.

Nous avons pratiqué trois épuisements benzéniques de 10 heures chacun. La valeur de ceux-ci est de :

4,95 %	d'extrait pour le premier
0,27 %	— second
0,33 %	— troisième

On voit que dès le premier épuisement la partie soluble se trouve pratiquement extraite.

b) *Épuisements alcooliques.*

Le produit est traité par l'alcool absolu après élimination de la benzine.

A chaud le premier liquide d'extraction est une solution limpide, jaune clair, donnant par refroidissement de volumineux agglomérats blancs, ne paraissant pas cristallisés.

Par évaporation et dessiccation on obtient une poudre blanche très ténue.

Les autres épuisements de couleur jaune foncé, laissent un résidu brunâtre.

On a également pratiqué trois extractions, la première pendant 6 heures et les deux autres pendant 10 heures. Les épuisements donnent respectivement :

67,79 %	de résidu pour le premier
4,69 %	— second
1,98 %	— troisième

c) *Résidu.*

Le résidu restant sur la cartouche, privé dans le vide de tout

dissolvant, est repris par l'eau bouillante. On filtre à chaud sur un filtre sans cendre et l'on amène au volume de 100 cm³.

Le filtre contenant le sulfate de baryum est desséché puis calciné. Après reprise par quelques gouttes d'acides nitrique et sulfurique on ajoute le précipité et l'on calcine de nouveau. La comparaison des quantités de sulfate de baryum avant et après analyse permet de vérifier si les différentes manipulations ont été effectuées sans perte.

ANALYSE CHIMIQUE.

Celle-ci consiste en une saponification chlorhydrique en présence de benzine comme dissolvant des alcools gras libérés. On observe pour les différentes fractions les caractères suivants :

a) *Extractum benzénique.*

Réaction de cet extractum. — On redissout le résidu des épaissements benzéniques dans 30 cm³ du même dissolvant. En présence de 10 cm³ d'eau et de II gouttes de phtaléine comme indicateur, on titre l'acidité avec une solution de soude N/50. On constate toujours une légère acidité. Celle-ci est difficile à déterminer avec précision. Au fur et à mesure que la neutralisation se produit, la couche aqueuse devient opalescente pour donner finalement une émulsion blanche, stable, due à la formation de savons solubles dans l'eau. Un fort excès de soude est nécessaire pour percevoir la coloration rose.

Saponification. — Sur le dosage précédent on pratique une saponification. On verse 30 cm³ d'acide chlorhydrique concentré. La masse s'échauffe et prend un aspect laiteux.

A froid, au bout de 2 à 3 heures, la couche aqueuse se clarifie et se sépare en jaune foncé, ce qui indique que la saponification commence dès la température ordinaire.

Après 24 heures d'hydrolyse à chaud on sépare les solutions benzéniques des eaux mères.

Corps gras extraits. — Par évaporation des liqueurs benzéniques, on obtient un résidu visqueux brun foncé. La quantité de corps gras ainsi séparé est trop faible pour permettre la détermination des indices chimiques. On détermine seulement l'indice de réfraction et, si possible, l'acidité des corps gras séparés. Ceux-ci offrent

une réaction acide nette à la phtaléine, bien que très faible. En effectuant le dosage en présence d'éther, à la neutralité on observe trois couches ; à la partie inférieure une émulsion colorée en rose, constituée par les savons solubles ; à la partie supérieure la couche éthérée de corps gras neutres et, entre les deux, une couche incolore formée par une émulsion hydro-éthérée.

Avec ce dernier dosage et après évaporation en présence d'un mélange oxydant, on effectue une fusion alcaline. Le résidu, repris et acidifié par l'acide chlorhydrique donne un très faible louche avec une solution de chlorure de baryum. Les pesées en sulfate de baryum sont de quelques dixièmes de milligramme.

EAUX D'HYDROLYSE.

Sur 50 cm³ des eaux mères précédemment amenées au volume de 100 cm³, on dose par précipitation à l'état de sulfate de baryum, le soufre libéré par hydrolyse. Le précipité se forme très lentement et donne un faible dépôt au bout de 24 heures. La quantité de soufre trouvée est de 0,09 %.

En outre, sur deux prises différentes de 20 cm³ chacune, on effectue un résidu sec et un résidu fixe. Les pesées sont de l'ordre de quelques milligrammes.

b) Épuisements alcooliques.

Les trois épuisements alcooliques ont été analysés séparément.

On dissout le produit dans 30 cm³ d'eau distillée et l'on ajoute 30 cm³ de benzine. La liqueur aqueuse obtenue est opalescente. Par addition de 30 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et agitation, il se forme une émulsion blanche, stable pendant plusieurs heures.

Dès la température ordinaire, plus rapidement à chaud, celle-ci se décompose en donnant à la partie inférieure une couche aqueuse limpide légèrement jaunâtre, surmontée d'une dissolution benzénique de corps gras, de couleur brun foncé. Après hydrolyse de 24 heures au bain-marie on sépare la solution benzénique et les eaux mères.

Corps gras. — Par évaporation du dissolvant, on obtient un résidu visqueux de couleur jaune brun à odeur aromatique rappelant celle du beurre de coco.

Sur 0, gr.50 de produit par fusion alcaline, on effectue une

recherche du soufre à l'état de sulfate de baryum. On obtient un louche non dosable. La quantité de corps gras étant suffisante on peut déterminer les indices. En opérant sur une goutte de substance l'indice de réfraction a donné :

$n_D = 1,44678$ à 22° pour le corps extrait par le 1^{er} épuisement

$n_D = 1,45210$ à 22° pour le corps extrait par le 2^e épuisement

Quant au troisième épuisement, la quantité de produit est trop faible pour permettre une détermination.

Indice d'iode. — Sur 0, gr. 50 de corps extrait, on pratique un indice d'iode selon la technique de Hubl. Celui-ci est très faible.

Indice d'iode = I, I

Indice d'acétyle. — Sur un gramme, on effectue comme nous l'avons indiqué dans la méthode générale d'analyse, l'indice d'acétyle. En rapportant les résultats à 1 gramme de corps acétylé. Nous avons trouvé 241 milligrammes de potasse.

c) *Résidu soluble dans l'eau.*

Avant hydrolyse sur deux prises différentes de 20 cm^3 , on détermine le résidu sec à une température inférieure à 60° . La dessiccation est poursuivie dans le vide jusqu'à poids constant, en présence de substances desséchantes. Sur l'un d'eux on détermine le résidu fixe, ce qui permet de déduire le sodium total.

Sur le second, on recherche les chlorures alcalins, après élimination des sulfates en milieu nitrique par le nitrate de baryum. On constate ici l'absence de chlorure.

Sur 2 à 3 cm^3 de la liqueur, on s'assure par le réactif de Strong que l'on est bien en présence de sel de sodium.

Enfin, sur 50 cm^3 , on pratique une saponification d'une durée de 24 heures. Après acidification, les corps extraits se présentent sous forme d'un résidu solide brun foncé. Leur faible quantité ne permettant aucune détermination quantitative on y recherche seulement le soufre après fusion alcaline. La réaction est négative.

Sur la liqueur aqueuse, on effectue le dosage du soufre libre, et deux résidus secs. L'un sert au dosage des chlorures, l'autre au calcul du sodium total.

RÉSULTATS.

La somme des différents fractionnements et du résidu soluble dans l'eau est égale à 100,61 %. Examinons les résultats des divers fractionnements.

a) *Solution benzénique.*

La quantité de soufre trouvée est très faible (0,09 %), elle provient sans doute d'une certaine quantité de sel de sodium de l'ester sulfurique entraîné durant l'épuisement. Aussi avons-nous évalué ce soufre en (SO^3Na), forme sous laquelle il se trouvait initialement dans le produit.

La somme (corps gras + SO^3Na) est de 0,27 % inférieure à la quantité primitivement extraite par ce dissolvant, ce qui rentre dans l'ordre des erreurs de manipulations.

b) *Solutions alcooliques.*

Le soufre retrouvé dans les eaux d'hydrolyse est également évalué en (SO^3Na). La somme (alcools gras + SO^3Na) donne pour les trois épuisements une erreur par défaut de 0,18 % pour le premier, 0,25 % pour le second et de 0,30 % pour le dernier. L'erreur augmente en même temps que la quantité soumise à l'analyse diminue, ce qui est normal.

D'autre part, nous avons supposé que les résidus secs après saponification étaient constitués par une faible quantité de matières organiques, du sulfate acide de sodium et du chlorure de sodium. Nous avons dosé le chlorure et calculé le bisulfate d'après le soufre précédemment dosé. On constate que la somme des corps dosés redonne à 0,08 % près la valeur du résidu sec. De même, la somme des quantités de sodium combinées donne, aux erreurs de manipulation près, le chiffre trouvé pour le sodium contenu dans le résidu fixe.

c) *Résidu.*

Après hydrolyse, nous avons retrouvé 2,26 % de corps gras. Si l'on admet que celui-ci est de l'alcool laurique, la quantité de soufre qui lui correspond d'après la théorie est de 0,38 %, soit 3,47 % de sel de sodium de l'alcool laurique sulfoné.

Le soufre restant, évalué en sulfate de sodium pur, est de 17,94 %.

Le total de ces deux derniers résultats concorde à moins de 0,20 % près avec le résidu total avant hydrolyse.

RÉSUMÉ.

Nous avons résumé dans un tableau les résultats de l'analyse en groupant dans une même colonne les produits de nature identique.

a) Soufre.

La quantité totale de soufre retrouvée dans les différentes portions est de 12,13 %, celle obtenue par fusion alcaline directe sur le produit desséché est de 11,97 %. Le sel de sodium de l'alcool laurique sulfoné contient théoriquement 11,1 % de soufre.

b) Alcools gras.

Nous avons retrouvé 55,5 % d'alcools gras. Pour un produit pur nous aurions dû obtenir 64,57 %, ce qui montre un déficit de près de 10 %.

Les indices de réfraction et d'acétyle effectués sur les portions extraites par l'alcool absolu donnent des chiffres très légèrement inférieurs à ceux fournis par l'alcool laurique pur.

Les mêmes indices pratiqués sur l'alcool gras total provenant d'une hydrolyse directe du produit non fractionné donnent des chiffres encore plus faibles. Ces faits montrent que le corps a été obtenu par sulfonation d'un mélange d'alcools gras.

c) Teneur en soufre % des diverses portions.

Si l'on détermine la teneur en soufre pour chaque portion extraite par les dissolvants, on constate que seul le premier extrait alcoolique donne le chiffre le plus voisin de la théorie, soit 11,1 %. On obtient ainsi le produit le plus pur et en plus grande quantité. Les autres portions contiennent beaucoup plus d'impuretés. Une purification du produit commercial fondée sur l'emploi des dissolvants devra tenir compte de cette remarque.

CONCLUSION.

D'après l'analyse, le produit comprend 79 % de matières organiques ; 5,55 % sont entraînés par la benzine et constitués par des impuretés grasses (alcools et acides gras libres) 73,46 % sont

Produit sec mélangé avec du sulfate de baryum.

1^o Action des dissolvants.

	Benzine	Alcool absolu	Résidu repris par l'eau	Total
1 ^{er} épuisement 10 heures	4,95 % d'extrait	66,79 %		
2 ^e — 10 —	0,27 % —	4,69 %	21,60 %	
3 ^e — 10 —	0,33 % —	1,98 %	—	
	5,55	73,46	21,60	100,6

2^o Saponification de 24 heures.

	Extrait benzénique	Extrait alcool absolu			Résidu		Total %
		1 ^{er} épuisement	2 ^e épuisement	3 ^e épuisement	avant hydrolyse	après hydrolyse	
Alcools gras libérés.....	5,00	43,86	3,40	1,33		2,26	55,5
S des sulfonés vrais	0	0	0	0		ou 3,47 en lauryl sulfate de Na.	0
S des sulfates dans les eaux d'hydrolyse.....	0,09	7,09	0,42	0,10		4,43	12,1
S évalué en SO ⁴ Na ²	0,28	22,75	1,34	0,35		1,21	25,93
Résidu sec		31,04	2,37	1,23	21,60	17,94	17,94
Résidu fixe en SO ⁴ Na ²	18,54	Na	1,78	Na		26,67	
Sodium correspondant.....		6,00	0,57	1,01	20,75		
SO ⁴ HNa (calculé d'après S).	26,58	5,09	1,57	0,37		16,61	
Résidu sec	4,40	1,72	0,71	0,68		9,62	
CINa (dosé).....							
Total	30,98	6,81	2,28	1,05		26,23	
Différence entre les 2 résidus secs	0,06		0,09			0,44	
Total retrouvé	5,28	66,67	4,44	1,68		21,41	99,42
(somme alcools gras + SO ⁴ Na)							

Principaux indices des corps extraits.

	Par la benzine	Par l'alcool absolu	Corps obtenus par hydrolyse directe	Constantes de l'alcool laurique pur
Indice de réfraction : (Zeiss-Abbe à 22°).....	—	1,45210	1,4467	1,4350
Indice d'acétyle.....	—	—	237	243
Indice d'iode.....	—	—	—	0
Indice de saponification.....	—	—	—	0

Les traits indiquent qu'il y avait une trop faible quantité de produit pour effectuer la recherche.

Résumé total pour %.

	Soufre	SO ³ Na	Corps gras	Total		Soufre % dans chaque portion
				avant hydrolyse	après hydrolyse	
Extrait par :						
La benzine.....	0,09	0,28	5,00	5,28	5,55	1,62 Théorie pour
1 ^{er} alcool absolu.....	7,61 { 7,09	22,75	{ 43,86	66,61	66,79	10,45 laurylsul-
2 ^e —.....	{ 0,42	4,34	{ 3,10	4,44	4,69	fate de Na
3 ^e —.....	{ 0,10	0,35	{ 1,33	1,68	1,98	7,35 = 11,1
L'eau.....	0,38	1,21	2,26	{ 3,47	21,60	5,05
		17,94 (SO ³ Na ²)		{ 17,94		
Total pour %.....	12,43	43,87	55,55		100,61	
Fusion alcaline directe.	11,9					

Analyse N° 2.

Cette analyse a été effectuée d'après la même technique. Nous donnons le résumé pour 100 grammes de produit initial desséché.

Résumé total pour %.

	Soufre	SO ₃ Na	Corps gras	Total		Soufre % dans chaque portion
				après hydrolyse	avant hydrolyse	
Extrait par :						
La benzine	0,41	0,38	5,00	5,38	5,00	2,2
1 ^{er} alcool absolu	5,66	18,46	36,15	54,31	54,38	10,40
2 ^e —	7,5	5,48	48,11	15,94	17,36	9,85
3 ^e —	0,43	0,41	1,50	1,91	1,57	8,27
L'eau	0,37	4,18	2,19	3,37	24,34	
	3,90	17,27 (SO ₃ Na ²)		17,27		
Total pour %	11,88	42,88		98,18	99,65	
Fusion alcaline directe...	11,9					

formés par les sels de sodium des esters sulfuriques de l'alcool laurique et de ses homologues. Les 21,60 % restant, correspondent à du sulfate de sodium.

En comparant ces deux derniers tableaux, on constate la similitude des résultats. En effet, si pour les fractions alcooliques, les chiffres partiels sont différents, leur somme est, au contraire, concordante. Ils font de plus, ressortir l'importance des extractions et montrent que pour des temps égaux la vitesse d'épuisement intervient. D'où la nécessité de poursuivre l'opération, jusqu'à extraction nulle pour un même dissolvant.

Analyse N° 3.

Nous donnons ici une troisième analyse. La technique suivie est différente de celle définitivement adoptée. Le produit n'a pas été mélangé avec du sulfate de baryum calciné et les épuisements n'étaient poursuivis que pendant deux fractions de 8 heures. Les résultats ne sont donc en aucun cas comparables. Son intérêt réside dans le fait qu'elle illustre quantitativement l'erreur commise en épuisant les eaux mères, ou leur résidu sec par un alcool.

Nous avons, en effet, montré dans les généralités que certains auteurs pensent que les esters sulfuriques sont accompagnés de sulfonés vrais et que ceux-ci passent dans les eaux d'hydrolyse. Épuisant ces dernières par l'alcool butylique, ou leur résidu sec par l'alcool absolu, ils retrouvent du soufre, après fusion alcaline, dans le résidu d'évaporation. Ils en concluent à la présence de sulfonés vrais.

En réalité, cette façon de penser est erronée. Dans l'analyse de l'extractum alcoolique, nous voyons, en effet, que la quantité de soufre retrouvée à la seconde hydrolyse est nulle. C'est-à-dire qu'après la première saponification il ne reste plus de produits hydrolysables, d'esters sulfuriques.

Pour chaque hydrolyse, nous effectuons un résidu sec. Celui-ci est repris par quelques centimètres cubes d'alcool absolu et le liquide est filtré au-dessus d'une capsule de platine tarée. On évapore à 30° jusqu'à l'obtention d'un résidu visqueux. La dessiccation est poursuivie dans le vide. Il reste finalement un résidu solide brun foncé, sur lequel on dose le soufre après fusion alcaline. Nous avons

Analyse N° 3.

Produit sec non mélangé avec du sulfate de baryum calciné.

1° Action des dissolvants.

	Benzine % d'extrait	Alcool absolu % d'extrait	Résidu repris par l'eau	Total %
Quantité dissoute :				
2 épuisements de 8 heures.....	5,91	53,60	41,37	100,88

2° Saponifications.

Avec acide chlorhydrique concentré en présence de benzine.

	Extrait par la benzine	Extrait par l'alcool absolu		Résidu repris par l'eau	Total %
		1 ^{re} hydrolyse	2 ^e hydrolyse		
Alcools gras libérés.....	4,83	36,00	0,95	13,83	57,02
S des sulfonés vrais.....	0	0	0	0	0
S des sulfates dans les eaux d'hydrolyse.	0,22			6,08	12,25
S évalué en SO ³ Na.....	0,71				
SO ³ Na ²			18,29	7,38	26,38
Résidu sec.....			28,02	19,51	19,51
Résidu fixe en SO ³ Na ²			14,78		
Quantité du résidu sec soluble dans l'eau.		13,39			
S dans ce résidu après fusion alcaline....		2,49	1,26		
			0,49		

retrouvé 2,49 % de soufre de la première hydrolyse et 2,68 % après la seconde.

L'examen des chiffres montre que ce soufre ne provient pas d'un sulfoné vrai. Nous avons déjà indiqué que le résidu sec comprenait à côté d'une très faible quantité de matières organiques, du bisulfate et du chlorure de sodium.

Quand on traite ce résidu sec par l'alcool absolu, le bisulfate se décompose, en donnant pour deux molécules, une molécule d'acide sulfurique libre qui réagit sur l'alcool absolu pour donner un ester sulfurique soluble dans l'excès de dissolvant.



Dans l'exemple ci-dessus, nous avons trouvé, après hydrolyse 5,70 % de soufre. Celui-ci se trouve dans le résidu sec sous forme de bisulfate de sodium. Après reprise par l'alcool, la moitié du soufre passe à l'état de sulfate neutre de sodium insoluble, le reste sous forme d'acide sulfurique libre. Par conséquent, le soufre dosé après fusion alcaline doit être moitié moindre de celui trouvé dans les eaux d'hydrolyse, soit 2,8 %, nous en avons obtenu 2,59 % dans le premier cas et 2,68 % dans le second cas.

D'ailleurs, la somme du soufre trouvé dans les eaux d'hydrolyse et de celui obtenu par fusion alcaline est de 3 % supérieure au soufre dosé par fusion alcaline directe du produit.

Les résultats confirment bien notre hypothèse.

Produit N° II.

Celui-ci présente des caractères identiques à ceux du précédent produit. Il n'en diffère que par la réaction aqueuse. Avec l'eau distillée on obtient un pH inférieur à 6 au rouge de méthyle. Cette acidité joue un rôle important lors de l'analyse.

ANALYSE.

En soumettant à l'action des dissolvants le corps desséché et mélangé avec du sulfate de baryum, nous avons constaté qu'il était impossible d'arriver à un épuisement benzénique complet. Si, dans ce but, on prolonge l'action, on assiste à l'altération du produit.

Ainsi, sur une prise d'essai de 4 grammes, nous avons pratiqué

6 extractions benzéniques de 10 heures chacune. Après évaporation du dissolvant, on obtient pour la première fraction un résidu blanc, translucide. Pour les autres la quantité dissoute augmente et l'on constate en outre un changement d'état du produit.

1 ^{er} épuisement	6 heures	2,79 % d'extrait	résidu solide blanc
2 ^e	10 —	6,06 % —	} résidu visqueux noirâtre
3 ^e	10 —	7,04 % —	
4 ^e	10 —	12,36 % —	
5 ^e	10 —	22,84 % —	
6 ^e	10 —	20,40 % —	

La cartouche se colore en noir, de même que l'extractum qui se présente sous forme de masse visqueuse. L'altération se constate également par analyse. En soumettant à l'hydrolyse les 5 premiers épuisements qui représentent 51 % du produit total, nous n'avons retrouvé que 0,26 % de soufre. Pensant que l'acidité du produit était une des causes principales de sa décomposition lors des traitements benzéniques, nous avons ramené son pH dans la zone alcaline à 9,6 au rouge de phénol. Sur le corps ainsi modifié on arrive à des extractions benzéniques nulles. Nous avons procédé de la façon suivante. Dans un cristalliseur à large surface, contenant de l'eau distillée, on verse 10 gr. de produit et l'on agite. On obtient une liqueur opalescente. On fait couler dans cette dernière une solution de soude normale jusqu'à virage persistant du rouge de phénol, car la couleur disparaît, au début, après quelques minutes.

La liqueur, primitivement trouble, se clarifie. On filtre pour éliminer les impuretés. Par évaporation de la majeure partie de l'eau à 30°, on obtient une masse limpide, de plus en plus sirupeuse. On termine la dessiccation dans le vide en présence de substances desséchantes. Il reste finalement un produit pulvérulent teinté en rose par le colorant.

Une prise d'essai, mélangée avec du sulfate de baryum calciné, est analysée comme précédemment.

CARACTÈRES OBSERVÉS DURANT L'ANALYSE.

a) *Epuisements benzéniques.*

On a pratiqué 3 extractions de 10 heures chacune. La dernière ne dissout pratiquement rien.

Les solutions obtenues sont limpides et légèrement colorées en

jaune, du moins pour la première. Après élimination de la benzine, il reste sur les parois du ballon un résidu solide opaque blanc jaunâtre.

Ces fractionnements ne montrent pas d'acidité libre, dosable par une liqueur N/50 de soude en présence de phénol phtaléine.

b) Épuisement par l'alcool absolu.

Le produit a également été soumis à 3 extractions alcooliques. La première a dissous 82,63 % de substance. A chaud la liqueur est limpide. Par refroidissement, il se forme de volumineux amas blancs, surmontés d'un liquide légèrement teinté en rose par le rouge de phénol. Après évaporation de l'alcool, on a un résidu pulvérulent blanc rosé. Les deux autres épuisements étant faibles, on les a réunis au premier pour l'analyse.

c) Résidu insoluble.

Le résidu est repris par l'eau bouillante, et la solution est amenée au volume de 100 cm³.

Saponification. — Pour chaque dissolvant, on a réuni les fractionnements et on les a soumis à une saponification acide pendant 24 heures. On sépare ensuite les alcools gras des eaux d'hydrolyse.

Corps gras. — Pour l'extractum benzénique, on obtient un résidu jaune brun visqueux, dont la trop faible quantité ne permet pas d'effectuer des déterminations d'indices.

Nous avons seulement pratiqué le dosage de l'acidité des corps gras ainsi séparés, et effectué sur ceux-ci une recherche du soufre par fusion alcaline.

L'acidité trouvée est très faible, de l'ordre de 0, gr. 3 de NaOH pour 100 grammes de produit sec, en présence de phtaléine du phénol comme indicateur.

La recherche du soufre combiné donne un très léger louche non dosable.

Les corps gras provenant de l'extractum alcoolique se présentent sous forme d'un liquide jaune ambré, mobile, à odeur aromatique.

Nous avons déterminé les principaux indices. Ces derniers sont voisins de ceux fournis par l'alcool laurique.

Le résidu insoluble dans les dissolvants organiques donne, après hydrolyse une trop faible quantité de corps gras, pour permettre la détermination des indices.

Eaux d'hydrolyse. — Pour chaque fraction, on détermine le soufre libéré pendant la saponification, le résidu sec et le résidu fixe.

RÉSULTATS.

a) *Fraction benzénique.*

La trop faible quantité de soufre trouvée après saponification (0,07 %) de même que l'acidité des corps séparés, semblent bien indiquer que la benzine n'extrait que les impuretés grasses qui accompagnent le sel de sodium de l'ester sulfonique.

b) *Fraction alcoolique.*

Le traitement par l'alcool absolu a dissous 86,60 % de substance. Si après hydrolyse, on fait la somme des corps gras séparés et du soufre évalué sous forme de SO^3Na , on ne trouve plus que 83,07 % de produit, soit un déficit de 3,53 %. Mais il faut tenir compte de la soude titrée employée pour ramener le produit au pH 9,6. La valeur en NaOH est de 2,59 pour 100 grammes de produit.

On retrouve cette différence par l'analyse du résidu sec après hydrolyse. Dans celui-ci, on évalue le soufre sous forme de sulfate acide de sodium et l'on retranche du poids total les chlorures présents. On constate que le chiffre trouvé est de 2,39 % inférieur au résidu sec de l'extrait alcoolique du résidu primitif.

Enfin, la somme des produits retrouvés (83,07 %) et de la soude ajoutée (2,59 %) donne 85,66 % de substance contre 86,6 % obtenu lors de l'épuisement.

c) *Résidu insoluble.*

La quantité de corps séparés après hydrolyse de cette portion n'étant que de 0,63 %, nous n'avons pas calculé la correspondance en dérivés sulfonés. Le soufre trouvé dans la partie aqueuse est évalué directement en sulfate neutre de sodium.

On retrouve ainsi 8,51 % sur un poids total de 9,52 %. On remarquera que les valeurs du sodium déduites des résidus fixes avant et après saponification sont concordantes (2,59 %).

CONCLUSION.

On peut admettre qu'à côté des 3,9 % de matières grasses extraites par la benzine, le produit renferme 86,60 % de sel de sodium

Analyse du produit N° 11.

Le produit est ramené avec une solution de soude titrée au pH 9,6 et mélangé avec du sulfate de baryum calciné.

1° Action des dissolvants.

	Benzine	Alcool absolu.	Résidu repris par l'eau	Total
1 ^{er} épuisement 10 heures		82,63 % d'extrait		
2 ^e — 10 —	3,44 % d'extrait	3,45 % —	9,52	
3 ^e — 10 —	0,51 % —	0,82 % —		
	traces			
	3,92	86,60	9,52	100,04

2° Saponification de 24 heures.

	Extrait benzénique	Extrait par l'alcool absolu	Résidu		Total %
			avant hydrolyse	après hydrolyse	
Alcools gras libérés	3,73	53,41		0,63	57,73
S des sulfonés vrais	0	traces			
S des sulfates dans les eaux d'hydrolyse	0,07	9,21		4,78	44,06
S évalué en SO ³ Na	0,22	29,66		0,3	30,18
SO ⁴ Na ²				7,88	7,88
NaOH tirée pour amener au pH 9,6 ..		2,59			
Résidu sec.		40,48		10,18	
Résidu fixe en SO ³ Na ²		25,00	9,52	8,00	
Sodium correspondant					
Résidu sec { SO ⁴ HNa (calc. d'après S) ..		34,65		6,67	
retrouvé { ClNa (dose)		3,44		2,48	
		38,09		9,15	
Total					
Différence entre les 2 résidus secs.		2,39		1,03	
Total retrouvé (somme alcool gras + SO ³ Na)	3,94	83,07 + 2,59 (NaOH)		8,81	98,41
		85,66			

	Benzine	Par l'alcool absolu	Par hydrolyse directe	Constantes de l'alcool laurique pur
Indice de réfraction à 21°5	—	1,4468	1,4460	1,4350
Indice d'acétyle.....	—	242	244	243
Indice d'iode.....	—	1,6	—	0

Résumé total pour %.

	Soufre	SO ₃ Na	Corps gras	Total		Soufre % dans chaque portion
				avant hydrolyse	après hydrolyse	
Extrait par :						
Benzine	0,07	0,22	3,73	3,94	3,92	1,79
Alcool absolu	9,24	29,66	53,41	83,07	86,60	10,42
Eau.....	1,78	7,88 (SO ₄ Na ²)	0,63	8,81	9,52	(11,1 théorie)
Total pour %	10,06	37,76	57,77	+2,59 (NaOH 98,41	100,04	
Fusion alcaline directe....	11,7					

de l'ester sulfurique, soluble dans l'alcool absolu et représentant la partie la plus pure, comme le montre d'ailleurs la teneur en soufre.

Les 9,52 % restant sont constitués par du sulfate neutre de sodium. L'examen des indices montre que l'on est en présence d'un mélange de corps gras.

Enfin, la somme du soufre retrouvé par les différentes fractions est de 11,7 % contre 11,1 % après fusion alcaline directe.

Nous donnons ci-contre le tableau des résultats.

Produit N° III.

Le produit commercial qui nous a servi comme point de départ est une solution aqueuse, jaune clair, légèrement visqueuse, donnant une mousse volumineuse et persistante par agitation.

Après dessiccation dans le vide, on obtient une poudre ténue, blanc jaunâtre, à odeur aromatique.

Sa redissolution dans l'eau distillée donne une liqueur à réaction fortement acide, son pH est inférieur à 1,2 au bleu de bromothymol.

ANALYSE.

L'acidité du produit offrait les mêmes inconvénients que le composé précédent pour les épuisements benzéniques. L'altération du produit augmente progressivement.

Au contraire, en pratiquant l'analyse sur le produit dont le pH a été ramené à 9,6 et mélangé à du sulfate de baryum, on arrive à des extractions nulles, sans décomposition.

CARACTÈRES OBSERVÉS DURANT L'ANALYSE.

Ils sont semblables à ceux des composés précédemment étudiés. Dans le premier fractionnement, après évaporation de la benzine, il reste un résidu visqueux, jaune clair, dans lequel on observe de très fines aiguilles groupées en étoiles.

L'ensemble des fractionnements benzéniques (2,98 %) n'offre qu'une très faible acidité 0,43 de NaOH pour 100 grammes de produit.

Avec l'alcool absolu on a pratiqué 3 épuisements. Le premier entraîne 81,52 % de produit et donne après dessiccation une poudre

très ténue. L'ensemble des 3 fractionnements s'élève à 90,19 %.

Enfin, le résidu, non entraîné par les dissolvants, est de 6,35 % et donne une solution aqueuse, limpide, jaunâtre.

SAPONIFICATION.

Pour chaque dissolvant on a réuni les fractionnements et pratiqué une saponification acide de 24 heures. Au bout de ce temps on sépare les corps gras des eaux d'hydrolyse. Les caractères externes sont les mêmes que ceux observés pour les analyses précédentes.

a) *Extractum benzénique.*

L'acidité, titrée avec une solution N/50 de NaOH en présence de phénol phtaléine, est de 0,43 gr. en NaOH pour 100 grammes de produit.

La recherche, par fusion alcaline, du soufre combiné est négative, nous n'en avons pas retrouvé dans les eaux d'hydrolyse.

Les résidus secs obtenus sur une partie aliquote de ces mêmes liqueurs correspondent à des pesées trop faibles (0,003) pour avoir quelque valeur.

b) *Extractum alcoolique.*

Les alcools gras libérés par hydrolyse sont liquides, de couleur jaune ambrée et d'odeur aromatique.

Les indices physiques et chimiques sont très légèrement inférieurs à ceux de l'alcool laurique.

Dans les liqueurs d'hydrolyse, la quantité de soufre dosée est très élevée (11,39 %) et voisine de la théorie (11,1 %).

c) *Résidu insoluble.*

Les quantités de matières grasses obtenues dans cette fraction, sous forme de solide brun foncé, sont trop faibles pour permettre des déterminations d'indices.

Le soufre trouvé dans la partie aqueuse a été directement évalué en sulfate neutre de sodium.

La recherche des chlorures, après élimination des sulfates en milieu nitrique par une solution à 10 % de nitrate de baryum, a été négative.

RÉSULTATS.

a) *Partie benzénique.*

La quantité de corps gras retrouvés (3 %) correspond au chiffre de l'extractum benzénique (2,98 %). Aucune trace de soufre n'a été décelée dans cette fraction.

b) *Partie alcoolique.*

La somme des alcools gras et du soufre libéré exprimé en ($\text{— SO}^3\text{Na}$), redonne à 1,3 % près par défaut la valeur des fractionnements alcooliques avant analyse.

c) *Résidu insoluble.*

La somme des corps gras extraits et du soufre exprimé en sulfate neutre de sodium donne 6,05 % au lieu de 6,35 %. La quantité de sodium du résidu fixe avant analyse est de 1,80 % pour 1,79 % après.

CONCLUSION.

L'absence du soufre, ainsi que la légère acidité des produits séparés par la benzine mettent en évidence les impuretés organiques entraînées par ce dissolvant. Elles représentent 2,98 % du produit initial. Les 90,19 % extraits par l'alcool absolu correspondent au sel de sodium de l'ester sulfurique. Les 6 % insolubles qui restent, sont constitués par du sulfate neutre de sodium.

La quantité totale du soufre des différents fractionnements (12,44) est très proche de celle obtenue après fusion alcaline directe (12,28).

Les indices des corps gras extraits étant inférieurs à ceux de l'alcool laurique pur, ceci indique qu'un mélange d'alcools gras a été pris comme matière première dans la préparation.

1° Analyse des dissolvants :

	Benzine	Alcool absolu	Résidu	Total %
1 ^{er} épuisement 10 heures	2,90 % d'extrait			
2 ^e — 10 —	0,08 % —	84,52 %		
3 ^e — 10 —	— —	6,82 %	6,85	
Total	2,98	90,19	6,35	99,52

2° Saponification de 24 heures.

	Extrait benzénique	Extrait par l'alcool absolu	Résidu		Total %
			avant hydrolyse	après hydrolyse	
Alcools gras libérés.....	3,00	52,27		1,40	56,67
S des sulfonés vrais	0	faible louche		0	
S des sulfates dans les eaux d'hydrolyse.....	0	11,39		1,05	12,44
S évalué en SO ³ Na		36,56		0,7	37,26
SO ³ Na ²				4,65	4,65
Résidu sec		47,10	6,35	7,28	
Résidu fixe en SO ³ Na ²		29,01	5,56	Na	
Sodium correspondant.....			1,80	6,49	
SO ³ HNa calculé d'après S		42,71		2,10	
ClNa (dosé).....		3,34		0,71	
Résidu sec		46,05		2,77	
retrouvé				1,08	
Total				1,79	
Différence entre les 2 résidus secs					
Total retrouvé	3,00	1,05	0,76		
Somme alcools gras + SO ³ Na		88,83	6,75		98,58

B) MÉLANGE DE DEUX ALCOOLS GRAS SULFONÉS

Produit N° IV.

Aspect commercial. — Le corps examiné se présente sous forme d'une pâte jaune clair, à reflets nacrés.

Par dessiccation dans le vide en présence de substances desséchantes on obtient un produit facilement pulvérisable d'aspect terne. La teneur en eau est de 50 %. La solubilité est faible, elle augmente avec la température. Par refroidissement, on observe un dépôt blanchâtre. Celui-ci agité se met en suspension en donnant dans le liquide des stries nacrées. La solution donne une mousse persistante. Avec l'eau distillée, la réaction est voisine de la neutralité, de pH 7,6.

Le produit contient une forte proportion de substances minérales. Lorsqu'on le purifie par dialyse, par exemple, on constate la présence de nombreuses impuretés étrangères (sable, sciure de bois, charbon...).

ANALYSE.

Le produit pulvérisé et desséché est mélangé avec du sulfate de baryum et analysé selon la technique adoptée.

CARACTÈRES OBSERVÉS DURANT L'ANALYSE.

a) *Épuisements benzéniques.*

Sous l'action de la benzine, le dérivé gonfle légèrement et prend l'aspect d'une gelée translucide très abondante.

En l'absence de toute trace d'eau, les liqueurs benzéniques sont jaune clair, limpides, sans dépôt blanchâtre.

Par évaporation du dissolvant, il reste sur les parois du ballon un résidu de couleur jaune clair.

On a pratiqué deux épuisements benzéniques de 10 heures chacun. Le premier donne 26,5 % de produit, mais le second n'a entraîné que 0,53 % de matière. Les deux épuisements ont été réunis pour l'analyse.

On a dosé tout d'abord l'acidité. Dans le résidu redissous dans 30 cm³ de benzine en présence de quelques centimètres cubes d'eau et de II gouttes de phtaléine, on verse une solution de soude à N/50. Il y a virage dès les premières gouttes, mais celui-ci n'est pas persistant. Il ne le devient que pour 1 cm³ de solution titrée. Dans le ballon on observe deux couches distinctes, la couche supérieure benzénique opalescente, jaune clair, l'inférieure constituée par une émulsion blanc rosé.

On pratique ensuite la saponification. En versant peu à peu et en agitant 30 cm³ d'acide chlorhydrique concentré, la masse s'échauffe. Par repos, plus rapidement à chaud, l'émulsion se détruit et la benzine se sépare en couche jaune foncé.

b) *Epuisements alcooliques.*

Le produit est très soluble dans l'alcool. Par évaporation et dessiccation, on obtient un dépôt blanc, très fin. Durant l'hydrolyse, les caractères externes observés sont les mêmes que pour la partie benzénique.

c) *Résidu insoluble.*

Le résidu insoluble repris par l'eau bouillante donne une solution faiblement colorée. Quand on verse l'acide chlorhydrique nécessaire pour l'hydrolyse, l'ensemble se trouble d'abord puis se clarifie par chauffage.

La recherche des chlorures sur la liqueur primitive après élimination des sulfates est positive.

Le soufre et le chlore ont été évalués en sel de sodium. La présence du sodium a été évaluée au réactif de Streng.

RÉSULTATS.

a) *Corps gras. Extractum benzénique.*

Le corps extrait après saponification et évaporation du dissolvant se présente sous forme d'une masse brunâtre, solide à la température ordinaire.

Après fusion alcaline, on n'a pas décelé de soufre directement. Leur forte coloration et leur consistance n'ont pas permis la détermination de l'indice de réfraction. On a seulement pratiqué les indices chimiques.

b) *Extractum alcoolique.*

Les corps gras présentent le même aspect extérieur. On a pratiqué les mêmes déterminations quantitatives.

SOUFRE.

Dans la partie benzénique, la quantité de soufre libérée est faible (— 0,76 %) et doit provenir des dérivés sulfonés entraînés durant l'extraction. La teneur en soufre n'est que de 2,5 %. Dans la partie alcoolique, le soufre représente 4,47 %, soit 8,3 % comme teneur dans le produit extrait.

La somme des produits retrouvés par dosage est de 53,69 % contre 52,57 % avant saponification.

CONCLUSION.

Le produit desséché comprend 85 % de matières organiques, dont 56,4 % seulement sont sulfonés et solubles dans l'alcool.

La partie minérale comprend 14 % environ de sulfate neutre de sodium et 1 % de chlorure du même métal.

Nous donnons ci-après le résultat de deux analyses dont les chiffres sont du reste concordants.

C) SULFORICINATES

Produit N° V.

Produit commercial. — Le produit commercial se présente sous la forme d'une masse dure plastique, translucide et jaune clair.

Par dessiccation dans le vide en présence de substances desséchantes il est impossible d'obtenir un corps pulvérulent, même par trituration prolongée.

Le produit est assez soluble dans l'eau et davantage à chaud. La solution légèrement opalescente, mousse fortement par agitation. Avec l'eau distillée son pH est alcalin et égal à 8,6.

ANALYSE.

On a opéré suivant la technique générale. Pour obtenir un produit pulvérulent et sec, on emploie le procédé ci-dessous :

1^o Action des dissolvants.

	Benzine	Alcool absolu	Résidu	Total
1 ^{er} épuisement de 10 heures	28,85 % d'extrait	52,67 %		
2 ^e ——— 10 ———	0,34 % —	3,44	16,15	
	29,19 % —	56,11	16,15	101,45

2° Saponification de 24 heures.

	Extrait benzénique	Extrait par l'alcool absolu		Résidu		Total %
		1 ^{er} épuisement	2 ^e épuisement	avant hydrolyse	après hydrolyse	
Alcools gras libérés	27,03	38,96	1,40			
S des sulfonés vrais	0	0	0		0,78	68,77
S des sulfates dans les						
eaux d'hydrolyse	0,73	4,59	traces		3,16	8,48
S évalué en SO ⁴ Na	2,34	14,73			0,4	17,47
SO ⁴ Na ²					13,99	13,99
Résidu sec		24,67		16,15	18,33	
Résidu fixe en SO ⁴ Na ² . .		14,91			14,50	
Sodium correspondant . .		4,83				
Total retrouvé	29,37	53,69	1,40		14,77	99,73
Somme : corps gras +					+ 0,83 ClNa	
SO ⁴ Na					16,00	

Principaux indices des corps gras extraits.

	Benzine	Alcool absolu	Corps obtenus par hydrolyse directe
Indice d'acétyle.....	203	218	223
Indice d'iode.....	27,9	27,71	—
Indice de saponification.....	0,03	0,09	—

Résumé total pour %.

	Soufre	SO ₃ Na	Corps gras	Total avant hydrolyse	Total après hydrolyse	Soufre % dans chaque portion
Extrait par :						
La benzine	0,73	2,34	27,03	29,19	29,37	2,5 %
1 ^{er} alcool absolu.....	4,59	14,73	38,96	52,67	53,69	8,3 %
2 ^e —	—	—	40,36	3,44	4,40	
L'eau	3,16	0,4	0,78	16,15	15,60	
		13,99				
Total pour %.....	8,48	31,46	68,17	101,45	100,60	
Fusion alcaline directe...	8,70					

Analyse N° 2.

1^o Action des dissolvants.

	Benzine	Alcool absolu	Résidu	Total %
1 ^{er} épuisement 10 heures	28,73 % d'extrait	53,58 %	15,75	
2 ^e — 10 —	0,53 % —	2,90		
	29,26 % —	56,48	15,75	100,99

	Extrait benzénique	Extrait par l'alcool absolu	Résidu avant hydrolyse	Résidu après hydrolyse	Total %
Corps gras libérés	26,84	40,25		0,76	67,58
S des sulfonés vrais	0	0			
S des sulfates dans les eaux d'hydrolyse	0,76	4,47		3,18	8,41
S évalué en SO [*] Na	2,43	14,35		0,4	17,18
SO [*] Na ²				14,14	14,14
Résidu sec			15,75	14,83	
Résidu fixe ne SO [*] Na ²		18,08		12,74	
Sodium correspondant		Na		Na	
Résidu { SO [*] HNa calculé d'après S		5,85		4,12	
sec { CINa (dosé)		16,38		8,28	
retrouvé { Total		7,38		5,69	
		23,76		13,97	
Total retrouvé	29,27	54,60		14,90	99,17
(Somme corps gras + SO [*] Na)				+ 0,35 CINa	
				15,65	

Résumé total pour %.

	Soufre	SO [*] Na	Corps gras	Total avant hydrolyse	Total après hydrolyse	S % dans chaque portion
Extrait par :						
Benzine	0,76	2,43	26,84	29,26	29,27	
Alcool absolu	4,47	14,35	40,25	56,48	54,60	
Eau	3,18	0,4	0,76	15,75	15,25	2,9 %
Total %	8,41	14,14				
Fusion alcaline directe...	8,70	31,32	67,85	100,99	99,12	

A un poids rigoureusement déterminé de substance desséchée pendant un mois dans le vide, on ajoute une quantité connue de sulfate de baryum calciné. Comme il est impossible, vu la dureté de la masse, de la diviser par simple trituration, on remue l'ensemble avec quelques centimètres cubes d'un mélange de deux parties de benzine pour une d'alcool.

On triture jusqu'à complète évaporation des dissolvants. On termine dans le vide en présence de substances desséchantes et absorbantes jusqu'à poids constant. On a ainsi un produit sec et bien divisé.

On effectue alors l'analyse. Comme l'on connaît le rapport produit-sulfate de baryum, on détermine la quantité de substance dans la prise d'essai. Celle-ci est recouverte dans la cartouche, d'un léger tampon de coton sec afin d'éviter les projections pendant l'épuisement.

CARACTÈRES OBSERVÉS DURANT L'ANALYSE.

a) *Epuisements benzéniques.*

Le produit étant très soluble dans la benzine, le premier épuisement n'est poussé que pendant 3 heures. On en fait un deuxième de 7 heures que l'on réunit au premier, pour avoir un fractionnement de 10 heures. Le troisième épuisement de 10 heures ne dissout que très peu de corps.

En opérant sur un produit divisé par le sulfate de baryum, on obtient une solution benzénique, rigoureusement limpide, jaune clair, se prenant en masse par refroidissement, sous forme d'une véritable gelée. A ce stade le dissolvant est très difficile à éliminer. On obtient par évaporation sur les parois du ballon, une masse jaune clair, transparente. L'acidité de celle-ci est appréciable, bien que la fin du dosage soit difficile à déterminer. On redissout le résidu dans la benzine, on ajoute 11 gouttes de phtaléine et en présence de quelques centimètres cubes d'eau, on dose l'acidité avec une solution de soude N/50. Dès les premières gouttes on obtient une très belle émulsion blanche, très stable qui va s'épaississant à mesure que l'on continue à verser de la liqueur titrée, il est par suite difficile d'apprécier le virage au rose. L'acidité trouvée est environ de 1 gr. 66 de soude pour 100 gr. de produit.

b) *Epuisements alcooliques.*

L'alcool dissout la presque totalité du résidu non entraîné. On obtient une solution jaune clair qui, par évaporation du dissolvant, laisse un résidu brunâtre.

c) *Reprise par l'eau.*

La partie insoluble est reprise par l'eau bouillante et la solution amenée au volume de 100 cm³.

ANALYSE CHIMIQUE.

a) *Extractum benzénique.*

On a effectué une hydrolyse de 24 heures en présence de benzine. La recherche du soufre par fusion alcaline est négative.

Dans l'eau d'hydrolyse on dose le soufre, mais la proportion de celui-ci est faible (0,84 %).

On effectue en outre, un résidu sec et un résidu fixe d'où l'on déduit le sodium total.

b) *Extractum alcoolique.*

La recherche du soufre combiné est négative. Dans les eaux d'hydrolyse on retrouve comme soufre 0,47 %.

On a aussi effectué un résidu sec et par calcination de celui-ci un résidu fixe. On observe un fort charbonnement. Il faut reprendre par quelques gouttes d'acide sulfurique pour avoir des cendres blanches.

c) *Résidu insoluble.*

Sur une partie aliquote la recherche des chlorures est négative. Sur une autre on fait une hydrolyse. La partie extraite par la benzine est pratiquement nulle. Il est d'ailleurs difficile de tirer des conclusions de cette partie de l'analyse, les pesées, même pour une prise d'essai initiale de 4 gr., sont de l'ordre de 0,04.

RÉSULTATS.

a) *Partie benzénique.*

Si l'on fait la somme des corps gras et du soufre exprimé en ($-\text{SO}_3\text{Na}$), on obtient un chiffre très inférieur à la quantité pri-

mitive soumise à la saponification. Les corps gras séparés sont ici des acides alcools ayant subi des estérifications internes. Ils comprennent aussi des radicaux acides qui, dans le produit initial, ne sont neutralisés qu'en partie, enfin l'on constate la présence des corps gras.

Il faut tenir compte dans ce dosage du sodium ajouté lors du dosage de l'activité avant la saponification.

Pour les calculs, il est donc préférable de doser le chlore présent dans le résidu sec, de le soustraire de ce résidu et de faire la somme corps gras + résidu sec modifié. Les résultats avant et après saponification sont ainsi concordants.

b) *Partie alcoolique.*

On détermine les résultats de la même façon.

c) *Le résidu.*

On a dosé le soufre que l'on a directement évalué en sulfate neutre de sodium.

Soufre total. — Le total du soufre retrouvé pour les différentes fractions de l'analyse est de 1,53 % ; alors que par fusion alcaline on a trouvé 1,71 %. Le produit est donc très faiblement sulfoné et ne contient pas de dérivés sulfonés vrais.

CONCLUSION.

Le produit comprend 98,70 % de matières organiques solubles dans les dissolvants, la sulfonation est très faible. Les indices montrent que l'on est parti d'une huile de ricin. La partie minérale insoluble dans les dissolvants organiques n'est que de 1,30 %.

D) **DÉRIVÉS SULFONÉS VRAIS**

Produit N° VI. — Dérivé sulfoné du pétrole.

Aspect commercial. — La forme commerciale du composé examiné est une solution aqueuse concentrée de couleur jaune brun, donnant une mousse persistante et abondante par agitation.

Analyse du produit N° V.

1^o Action des dissolvants.

	Benzine	Alcool absolu	Résidu	Total
1 ^{er} épuisement de 10 heures	64,25 % d'extrait	32,55 %	1,40	
2 ^e — 10 —	0,97	0,91		
	65,22	33,46	1,40	100,08

2^o Saponification de 24 heures.

	Extrait benzénique	Extrait par l'alcool absolu	Résidu	Total
Corps gras séparés.....	57,70	28,44		86,14
S des sulfonés vrais.....	0	0		
S des sulfates dans les eaux d'hydrolyse.....	0,84	0,47	0,24	1,55
Résidu sec en SO ³ Na.....	11,45	10,98	1,09	
Résidu fixe.....	9,59	11,04		
Sodium correspondant.....	3,10	3,57		
Dosage des chlorures dans le résidu sec.....	3,48	4,93		
Résidu sec diminué de Cl ..	7,97	6,05		
Total retrouvé	65,67	34,49	1,33	

Principaux indices des corps extraits.

	Indice Réfraction à 20°	I. acétyle	I. d'iode	I. saponification
Extrait par :				
Benzine	1,4760	147	60,3	232
Alcool.....	1,4750	145	59,1	234

Dans le vide en présence de substances desséchantes on obtient un produit sec pulvérulent brunâtre.

Le pH déterminé directement sur la substance commerciale est acide et voisin de 4,6. Sur une solution dans l'eau distillée, obtenue à partir du produit desséché, il est alcalin et compris entre 8,6 et 9,6 au bleu de thymol.

ANALYSE.

Le produit desséché est mélangé avec du sulfate de baryum et analysé selon la technique ordinaire.

CARACTÈRES OBSERVÉS DURANT L'ANALYSE.

a) *Épuisements benzéniques.*

Nous avons pratiqué trois épuisements de 10 heures chacun, le dernier est pratiquement sans effet (0,18 %).

Les liqueurs d'épuisement sont limpides, foncées. Par évaporation du dissolvant, il reste sur les parois du ballon un vernis brunâtre. La réaction de cet extractum est neutre à la phtaléine. On obtient une émulsion stable avec la benzine et l'eau.

b) *Épuisements alcooliques.*

Nous n'avons effectué que deux extractions par l'alcool absolu. Les liqueurs obtenues sont limpides. Il est très difficile d'éliminer le dissolvant et de dessécher le produit dans le vide, à cause de la mousse abondante. On y parvient en refroidissant le ballon.

c) *Résidu insoluble.*

Repris par l'eau bouillante il donne une solution faiblement colorée en jaune clair.

ANALYSE CHIMIQUE.

a) *Fractionnements benzéniques.*

Après saponification de 24 heures au bain-marie bouillant, nous avons épuisé les liqueurs d'hydrolyse à trois reprises avec 30 cm³ de benzine chaque fois. Nous avons d'autre part, essayé l'éther de pétrole comme dissolvant, mais celui-ci n'entraîne rien. Après

évaporation à la trompe à vide des solutions benzéniques, on obtient un résidu noir visqueux à odeur de pétrole.

Sur celui-ci nous avons recherché et dosé le soufre combiné par fusion alcaline. La quantité retrouvée est de 0,78 %. Le soufre dans les eaux d'hydrolyse est de 0,15 %. Le résidu sec, effectué sur une partie aliquote des eaux de saponification, donne un produit noir à odeur de pétrole. On y distingue des cristaux volumineux cubiques (CINa), entremêlés de fines aiguilles brunâtres.

Repris par l'acide sulfurique et calciné, ce résidu donne une masse charbonneuse qu'il faut reprendre par un mélange d'acides nitrique et sulfurique pour avoir des cendres blanches.

Après saponification et extraction par les dissolvants organiques, une partie du produit reste donc en solution dans les eaux acides. On l'évalue par différence entre le résidu sec et les matières minérales dosées.

b) *Extractum alcoolique.*

Celui-ci est saponifié comme le précédent. La partie organique extraite ensuite est un résidu noir violacé à odeur de pétrole. Sa couleur ne permet aucune détermination optique ou titrimétrique. Le dosage du soufre par fusion alcaline donne 6,72 % soit une teneur de 10 % pour le produit.

Le soufre passé dans les eaux d'hydrolyse est de 0,95 %. Le résidu sec et le résidu fixe présentent les mêmes caractères que ceux de l'extractum benzénique.

c) *Résidu.*

La recherche des chlorures sur la liqueur primitive est négative. Après saponification la quantité de matières organiques libérée est très faible et ne permet aucun dosage.

Dans les eaux mères, la détermination du résidu sec et du résidu fixe, montre que le soufre (4,82 %) correspond à du sulfate minéral.

RÉSULTATS.

Par l'examen des résultats, on voit la différence très nette entre un dérivé ester sulfurique et un sulfoné vrai.

Ce dernier résiste à l'hydrolyse acide et le soufre ne peut se déceler que par fusion alcaline.

La faible quantité de soufre dosée dans les liqueurs d'hydrolyse,

provient d'une altération partielle du produit sous l'influence de l'acide chlorhydrique concentré chaud.

Dans les parties benzéniques et alcooliques, la quantité du composé extrait après saponification est loin de redonner celle primitivement soumise à l'analyse, une partie restant en solution.

Dans l'expression des résultats, nous avons déterminé par dosage la quantité de chlore présent dans le résidu et provenant de l'acide chlorhydrique fixé. Le chiffre ainsi trouvé est soustrait du même résidu sec.

La différence entre la partie minérale dosée et le résidu sec constitue la matière organique soluble dans l'eau.

SOUFRE TOTAL.

La somme du soufre total obtenu dans les différents fractionnements est bien par fusion alcaline que dans les eaux d'hydrolyse (13,42) correspond à celle obtenue par fusion alcaline directe sur le produit sec (13,56 %).

CONCLUSION.

La technique adoptée fait ressortir la différence très nette qui existe entre un dérivé sulfoné vrai et un ester. La matière organique dissoute par les dissolvants organiques est de 78,11 % et contient 7,50 % de soufre directement fixé. Les 5,9 % de soufre restant proviennent des sulfates minéraux.

Produit N° VII. — Dérivé sulfoné du naphthalène.

Aspect commercial. — Le produit analysé est pulvérulent, de couleur brune, et doué de grandes propriétés adhésives, ce qui rend les transvasements après pesée, assez délicats.

Il donne au toucher l'impression d'un corps résineux. Il est en outre, fortement hygroscopique.

Le corps est soluble dans l'eau froide, il est insensible aux eaux dures et résiste aux acides organiques, minéraux et aux alcalis. Avec l'eau distillée, la solution donne un pH acide égal à 4,6. Il est employé comme humectant, solubilisant et émulsionnant.

ANALYSE DU PRODUIT.

1^o Action des dissolvants.

	Benzine	Alcool absolu	Résidu	Total
1 ^{er} épauement de 10 heures				
2 ^e —	10,59 %	66,47 %	22,78	
3 ^e —	0,52 %	0,35 %		
	0,48 %	—		
	11,29 %	66,82 %	22,78	100,89

2^o Saponification de 24 heures.

	Extrait benzénique	Extrait par l'alcool absolu	Résidu		Total
			avant hydrolyse	après hydrolyse	
Dérivés aliphatiques sulfonés.....	6,98	45,65			73,16
Acidité après hydrolyse (en NaOH %)...	0,72	6,67	0,53		
S par fusion alcaline	0,78	6,72			7,50
S des sulfates dans les eaux d'hydrolyse.	0,15	0,95		4,82	5,92
Résidu sec après hydrolyse	5,93	30,11		29,62	13,2
Résidu fixe en SO ⁴ Na ²	2,80	18,15	22,78	21,96	13,56
Dosage du chlore dans le résidu sec	1,01	7,93	22,18	21,96	par fusion al-
Résidu sec diminué du chlore	4,92	22,18		6,12	caline directe
Total retrouvé (dérivés aliphatiques + résidu sec diminué du chlore)...	11,90	67,83	21,88		100,61

ANALYSE.

L'analyse a été faite sur le produit amené au pH 8,6 et desséché dans le vide en présence d'anhydride phosphorique et de charbon actif, puis mélangé avec du sulfate de baryum. L'analyse étant, d'autre part, conduite selon la méthode générale.

CARACTÈRES OBSERVÉS.

a) *Epuisements benzéniques.*

On obtient une solution très limpide, jaune brun qui, après évaporation du dissolvant, laisse sur les parois du ballon un vernis très adhésif et brillant.

Le premier épuisement a dissous 82,05 % de produit, le deuxième de 10 heures également n'en dissout plus que 0,15 %. On réunit les deux fractionnements pour l'analyse.

b) *Epuisements alcooliques.*

L'épuisement par l'alcool absolu donne une solution à peine colorée en jaune et par évaporation de l'alcool à la trompe à vide, il reste dans le ballon un léger dépôt jaunâtre.

c) *Résidu insoluble.*

Enfin, le résidu non soluble dans les dissolvants est repris par l'eau et amené au volume de 100 cm³.

ANALYSE CHIMIQUE.

a) *Extractum benzénique.*

On effectue une saponification de 24 heures au bain-marie bouillant avec de l'acide chlorhydrique concentré et en présence de benzine comme dissolvant. Lorsque l'on verse peu à peu les 30 cm³ d'acide en agitant, on constate que l'émulsion primitivement formée se détruit. La partie aqueuse reste légèrement opalescente et la couche benzénique se sépare en brun sale. Au bout de quelques heures de chauffage, le liquide aqueux se clarifie et devient presque incolore, la benzine est limpide, mais de couleur brun foncé.

Après hydrolyse et saponification, la solution benzénique donne un résidu très visqueux noir violacé qui contient 6,18 % de soufre combiné, dosé par fusion alcaline. La teneur en soufre du produit est donc 7,5 % alors que la théorie prévoit 9,35 %.

On n'a pas pu doser l'acidité des corps séparés par suite de leur coloration intense.

D'autre part, la recherche du soufre dans les eaux d'hydrolyse a donné un faible précipité de sulfate de baryum, soit 0,66 % de soufre. Cette faible quantité qui provient d'une légère attaque de produit par hydrolyse prolongée, met bien en valeur la différence avec les esters sulfuriques.

b) *Extractum alcoolique.*

Les caractères observés sont identiques à ceux de la fraction benzénique.

Le résidu séparé par la benzine, après hydrolyse est solide et le soufre trouvé par fusion (0,21 %) donne une teneur de 3,9 % pour le produit.

La quantité de soufre retrouvée dans les eaux d'hydrolyse est très faible de 0,14 %.

c) *Résidu insoluble.*

Sur la solution aqueuse, on évapore une partie aliquote à faible température et à poids constant, pour avoir la quantité de substance non dissoute par les dissolvants soit 11,87 %.

On fait également un résidu fixe pour connaître le sodium total.

Sur une autre portion, on recherche les chlorures après avoir précipité le soufre par le nitrate de baryum en milieu nitrique. La recherche est négative.

Enfin, sur la moitié de la liqueur primitive on effectue une saponification comme à l'ordinaire.

La quantité de matière séparée par la benzine est très faible (1,50 %).

La proportion de soufre trouvée dans les eaux d'hydrolyse est de 1,95 %, et correspond, d'après le dosage du sodium uniquement à du sulfate neutre.

RÉSULTATS.

Soufre. — La quantité de soufre trouvée dans les produits organiques est de 6,39 %, dans les liqueurs acides de 0,80 % et dans le

résidu insoluble 1,95 %. Le total donne 9,14 % pour le soufre retrouvé après analyse, alors que par fusion alcaline directe on en a dosé 10,67 %.

Les fusions alcalines sont d'ailleurs très difficiles à effectuer sur ce produit, car il s'enflamme très facilement et déflagre.

a) *Partie benzénique.*

Si l'on déduit du résidu sec, le chlore trouvé par le dosage et que l'on ajoute à cette différence la quantité de produit séparée par la benzine après saponification, on trouve un chiffre voisin de celui de l'extractum avant analyse.

b) *Partie alcoolique.*

Pour cette fraction de l'analyse, la somme des produits retrouvés est nettement inférieure à celle de l'extrait.

RÉSIDU INSOLUBLE.

La somme des produits solubles dans la benzine et du soufre exprimé en sulfate neutre de sodium, fournit le poids du résidu laissé par les dissolvants à 1 % près par défaut.

Nous n'avons pu pratiquer aucune détermination d'indice, ou dosage titrimétrique sur les corps séparés après saponification, ceux-ci étaient de couleur trop foncée pour permettre toute lecture.

CONCLUSIONS.

D'après l'examen du pourcentage des produits retrouvés après analyse, on constate que celui-ci est faible. Ceci est dû en grande partie aux propriétés physiques de ce corps, facilité d'émulsion, inflammabilité, déflagration.

On constate, cependant, que la majeure partie de la matière organique est dissoute par la benzine (82,94 %), l'alcool absolu n'en dissout que 2,20 %. Le résidu insoluble constitué par la partie minérale est de 10 %.

Il y a lieu de remarquer que le corps dissous par l'alcool est de sulfonation moitié moindre que celui extrait par la benzine.

Produit ramené au pH 8,6 et mélangé avec du sulfate de baryum.

1° Action des dissolvants.

	Benzine	Alcool absolu	Résidu	Total
1 ^{er} épauvement 10 heures	82,05 % d'extrait	4,22 %		
2 ^e —	6,15 % —	1,16 %	11,87	
Total	82,20 % —	5,38 %	11,87	99,45

2° Saponification de 24 heures.

	Extrait benzénique	Extrait par l'alcool absolu	Résidu	Total
Dérivés naphthaléniques solubles dans la benzine	73,18	2,06		
S par fusion alcaline des précédents	6,18	0,21	1,50 louche	76,74
S des sulfates dans les eaux d'hydrolyse	0,66	0,14	1,95	2,75
Résidu sec des eaux d'hydrolyse	20,41	pesées trop faibles pour doser	8,65 en SO ⁴ Na ²	
Résidu fixe	19,00			
Dosage du chlore dans le résidu sec	10,65			
Résidu sec diminué du chlore	9,76			
Total retrouvé (dérivés naphthaléniques + résidu sec diminué du Cl)	82,94	2,20	10,10	95,24

Résumé total pour %.

	Soufre	Corps séparés	Total		Soufre % dans chaque portion
Extrait par :			avant hydrolyse	après hydrolyse	
Benzine	6,18	73,18	82,94	82,20	7,5
Alcool absolu	0,66	2,06	2,20	5,38	3,9
Eau	0,21	1,50	10,10	11,87	
Total pour %	0,14	76,74	95,24	99,45	
Fusion alcaline	10,67				

Produit N° VIII.

Produit obtenu par transformation de la fonction acide gras en amide.

Produit commercial. — Le composé examiné se présente sous forme d'une poudre très ténue, soluble dans l'eau.

La solution ainsi obtenue a un pH acide voisin de 6. Elle mousse abondamment et possède la propriété de donner avec la benzine une émulsion très stable. Celle-ci est difficile à détruire même par les acides. On y parvient par addition d'acétone ou par alcalinisation.

ANALYSE.

Le produit ramené au pH 9,6 a été mélangé avec du sulfate de baryum. Le comportement de ce composé durant l'analyse étant nettement différent, il est nécessaire d'apporter quelques modifications.

CARACTÈRES OBSERVÉS.

On a pratiqué trois épuisements benzéniques, le dernier ne dissout que des traces de substances.

Pour ce dérivé sulfoné, il est impossible d'éliminer les dissolvants par évaporation à la trompe à vide. Il se forme une mousse abondante qui déborde du ballon. On y parvient en faisant circuler un courant d'air au-dessus du liquide. Lorsqu'il ne reste plus que des traces du dissolvant, on dessèche dans le vide jusqu'à poids constant. Le résidu est formé par une sorte de gelée jaunâtre.

L'acidité de cet extractum est de 0,29 de soude pour 100 gr. de produit. A la neutralité, on observe trois couches distinctes.

Pour l'hydrolyse, on revient en milieu fortement acide, par addition de 30 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et l'on porte pendant 24 heures au bain-marie bouillant. On constate de nouveau la présence de trois couches : 1° la couche aqueuse ; 2° à la partie supérieure la benzine tenant en dissolution une certaine quantité de produit ; 3° une zone intermédiaire brunâtre.

Nous avons tout d'abord pensé que par addition d'un autre dissolvant tel que l'éther, on ferait disparaître la couche intermédiaire et que par suite, l'action hydrolysante serait plus complète. On a donc

ajouté de l'éther vers la 15^e heure d'hydrolyse. Il se forme immédiatement une émulsion blanche très stable. Après saponification, on a fait passer dans une ampoule à décantation et on laisse reposer pendant 3 jours. Il se forme à la partie inférieure une faible couche opalescente, surmontée d'une émulsion épaisse et visqueuse. On ne peut la détruire que par alcalinisation ou par addition d'un grand excès d'éther ou d'acétone. Dans ce cas, on observe de nouveau trois couches : une partie inférieure aqueuse presque incolore, une partie supérieure éthéro-benzénique limpide, peu colorée et entre les deux, une couche brun noir.

Si l'on décante séparément ces différentes couches, la couche éthéro-benzénique est évaporée par un courant d'air. A mesure que le dissolvant s'élimine, l'ensemble se trouble et on observe un dépôt blanchâtre dans le ballon. Il reste finalement une émulsion dont on élimine les dernières traces d'eau et de dissolvant dans le vide desséchant. On sépare ainsi un produit brun, visqueux, identique à celui obtenu par évaporation de la couche moyenne.

Si, en outre, on agite de nouveau les liqueurs d'hydrolyse avec de la benzine, il se forme une émulsion très stable, indiquant qu'une certaine quantité de produit est passée en solution, cependant la recherche du soufre dans ces liqueurs acides est négative.

Pour éviter les inconvénients de l'émulsion, nous avons finalement opéré de la façon suivante. L'hydrolyse est effectuée avec l'acide chlorhydrique en présence de benzine. Après passage dans l'ampoule à décantation on sépare la couche benzénique seule, que l'on étudie séparément. Les liqueurs acides et la couche moyenne précédentes sont reprises par le chloroforme. Il ne se forme pas d'émulsion. On sépare le chloroforme et on analyse le résidu. Cependant, comme dans le cas précédent, les eaux d'hydrolyse agitées avec de la benzine redonnent une émulsion. Une partie du produit reste en solution dans l'eau. On n'observe aucun précipité avec le chlorure de baryum. Toutefois la recherche du soufre après fusion alcaline dans le résidu sec de ces mêmes eaux d'hydrolyse, est positive.

b) *Epuisement par l'alcool absolu.*

L'épuisement alcoolique a donné une solution jaune, limpide, qu'il faut également évaporer par un courant d'air. On sèche ensuite dans le vide jusqu'à poids constant. On effectue la saponification.

Si l'on opère en présence de benzine et d'éther les phénomènes sont identiques à ceux observés pour l'extractum benzénique.

Après hydrolyse et élimination de la couche benzénique, on épuise les liqueurs acides par le chloroforme. On constate que les dissolvants n'entraînent que très peu de substance, celle-ci étant plus soluble dans l'eau en milieu acide.

c) *Résidu insoluble.*

Le résidu est analysé de la même façon. Il comprend une forte proportion de substance minérale.

La recherche des chlorures avant saponification est positive et s'élève à 49,37 % en ClNa. Le soufre précipitable en milieu acide est de 1,14 %, on l'évalue en sulfate neutre de sodium soit 5,05 %.

RÉSULTATS.

Dans chaque fractionnement, nous avons déterminé la quantité de substances extraite par les dissolvants, après saponification. On a effectué sur chacune d'elles le dosage du soufre combiné par fusion alcaline.

Sur les eaux d'hydrolyse, on détermine le résidu fixe, le résidu sec et la teneur en chlorures. La somme des produits organiques libérés par hydrolyse et du résidu sec diminué du chlore, redonne la prise d'essai.

REMARQUE.

Une réaction permet d'effectuer le rélargage de ces produits en solution dans l'eau.

Aux liqueurs acides d'hydrolyse, on ajoute un grand excès de sels neutres, de préférence du sulfate de magnésium (avec le chlorure de sodium le rélargage n'est pas total) et l'on agite avec de la pyridine. Après plusieurs épuisements, on enlève la presque totalité du produit dissous.

CONCLUSION.

La benzine a entraîné 51,3 % du composé organique soumis à l'épuisement, l'alcool absolu n'en dissout que 24,64 %. Les 25,48 % insolubles formant la partie minérale sont constitués par du chlorure et du sulfate de sodium.

	Benzine	Alcool absolu	Résidu	Total
1 ^{er} épuisement de 10 heures	44,95 % d'extrait	19,28 %		
2 ^e —	1,90 % —	6,04 %	24,85	
3 ^e —	—	2,92 %		
Total	46,85 % —	28,24 %	24,85	99,94

2^o Saponification de 24 heures.

	Extrait benzénique	Extrait par l'alcool absolu	Résidu	Total
Partie soluble dans C ⁶ H ⁶ après hydrolyse.	32,09	12,10	0,7	44,89
Partie soluble dans CHCl ³ après hydrolyse.	3,93	0,31	—	4,24
S par fusion alcaline du soluble dans C ⁶ H ⁶	1,77	0,43	—	2,20
S par fusion alcaline du soluble dans CHCl ³	0,28	—	dosage ClNa avant hydrolyse = 19,73	0,28
Dans les eaux d'hydrolyse.				
Résidu sec	45,65	17,02		
Résidu fixe.	—	10,22	—	
Dosage du Cl dans le résidu sec.	0,32	4,79	—	
Résidu sec diminué du chlore.	15,33	12,23	—	
S libre dans les eaux d'hydrolyse.	0	0	1,44 ou 5,05 en SO ⁴ Na ²	
S par fusion alcaline du résidu sec.	2,28	2,14		
Total retrouvé	51,35	24,64	25,48	101,47

Il y a lieu de remarquer les difficultés d'analyse offertes par le produit, résultant de sa grande facilité à donner des émulsions très stables avec les dissolvants organiques même en milieu fortement acide.

En outre, le soufre ne peut être décelé que par fusion alcaline. La quantité directement combinée de ce dernier est 4,42.

CONCLUSIONS

Nous avons montré la place considérable que tenaient les dérivés sulfonés dans l'économie actuelle, aussi bien dans l'industrie textile que dans celle des cosmétiques.

Dans l'historique du sujet, nous avons établi le parallélisme existant entre la préparation et le mode d'analyse. En effet, les différentes techniques d'analyse utilisées jusqu'à présent s'appliquent à une catégorie bien déterminée de ces dérivés ; les sulforicínates, les dérivés sulfonés du type esters, ceux du type sulfonés vrais.

Il était donc intéressant de mettre au point une méthode d'analyse offrant un caractère de généralité le plus étendu possible et pouvant s'appliquer indistinctement aux différentes catégories de ces dérivés. Notre but était d'ailleurs double ; cette méthode devait permettre, à côté de l'analyse, d'établir des comparaisons sur la constitution et la pureté des produits examinés. C'est en effet, de la composition que dépendent les propriétés physiques et par suite l'intérêt de ces agents.

Notre technique a pour principe primordial d'éliminer méthodiquement les composants à l'état sous lequel ils se trouvent dans le produit à analyser.

Un grand nombre d'essais préliminaires nous a conduit à adopter le mode opératoire suivant :

1° L'épuisement à la benzine qui élimine les corps gras ayant échappé à l'action de l'acide sulfurique lors de la préparation industrielle.

2° L'épuisement par l'alcool absolu qui dissout le sel de sodium du dérivé sulfoné proprement dit.

3° La dissolution dans l'eau du résidu insoluble dans les dissolvants organiques et qui forme soit les charges, soit les sels minéraux provenant de la neutralisation de l'acide en excès.

4° Chacune de ces fractions, soumise à une hydrolyse acide nous permet de séparer le radical sulfonique et les corps gras qui ont servi de base. Sur ceux-ci la détermination des différents indices physiques permet une identification.

Il résulte des différents tableaux donnés après analyse que la méthode proposée offre une grande précision. En rapportant les résultats à 100 gr. de produit desséché, on retrouve à moins de 1 % près la quantité initiale de départ, et ceci malgré les nombreuses manipulations effectuées.

Il est évidemment nécessaire de prendre un grand nombre de précautions :

L'absence de toutes traces d'humidité est primordiale, d'où la nécessité de soumettre la prise d'essai à l'action du vide en présence d'anhydride phosphorique et de charbon actif jusqu'à poids constant.

D'avoir un produit bien pulvérulent et de le diviser si nécessaire avec du sulfate de baryum calciné.

D'amener le produit à un pH légèrement alcalin pour éviter son altération sous l'action prolongée de l'épuisement benzénique.

D'avoir un appareil petit et rigoureusement déshydraté, n'ayant de contact avec l'air extérieur que par un tube sécheur.

En outre d'éviter toute perte dans les transvasements et l'évaporation à la trompe à vide.

Toutes ces précautions permettent d'opérer dans des conditions identiques, supprimant ainsi ce qu'il y avait d'empirique dans les méthodes précédentes et le mode opératoire offre, par là-même, un grand caractère de généralité.

C'est ainsi que notre méthode appliquée à un grand nombre de composés très répandus sur le marché en 1939 nous a conduit aux conclusions suivantes :

1° Corps du type esters sulfoniques.

a) Dérivés de l'alcool laurique et de ses homologues.

C'est dans cette catégorie que l'on trouve les produits les plus purs. De l'ensemble de nos analyses, il résulte que la proportion de matières organiques varie entre 80 et 93 % pour les composés les mieux purifiés.

La quantité de matière organique non touchée par la sulfonation variant entre 5,5 et 2,5 %. Par conséquent la quantité de sel de

sodium de l'alcool laurique sulfoné et de ses homologues varie entre 73 et 90,5 % pour les corps les mieux sulfonés.

La matière minérale inerte n'entre que pour 6 à 21,6 %.

b) Mélange d'esters d'alcools gras saturés et non saturés.

Ceux-ci montrent après analyse un degré de sulfonation moindre ; la matière organique constitue 85 % du produit dont 56 % seulement sont à l'état de sel de sodium de l'esters sulfonique.

Les 15 % restant constituent la partie minérale et sont formés d'un mélange de sulfate neutre et de chlorure de sodium.

c) Sulforcinates.

Pour ceux-ci la matière organique soluble dans les dissolvants organiques est de 95 à 98 %, les dérivés sulfonés n'entrant que pour 35 à 40 %. La partie minérale comprend des sulfates, chlorures et carbonates de sodium.

2° Dérivés sulfonés, vrais.

Dérivés sulfonés du pétrole.

La matière organique comprend de 78 à 85 % dont la partie soluble dans l'alcool oscille entre 28 et 66 %, suivant les corps soumis à l'analyse.

La partie minérale varie de 15 à 25 %.

On voit ainsi que la méthode proposée s'applique indifféremment à tous les composés existant au moment de ce travail. Nous espérons que notre méthode gardera son caractère de généralité, ou bien qu'il suffira d'effectuer de légers détails d'adaptation, lorsque les circonstances économiques permettront l'apparition de nouveaux dérivés.

Vu : le Doyen
de la Faculté de Pharmacie de Paris
A. DAMIENS.

Vu et permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie de Paris,
G. GIDEL.

BIBLIOGRAPHIE

I. HISTORIQUE.

Hydrogénation et préparation des dérivés sulfonés.

- BENEDIKT et ULZER. — *Zeitschrift für chemische Industrie*, p. 298, 1887.
BENEDIKT. — *Monatsh. für Chemie*, p. 208-217, 1887.
DAVIDSON. — *Matières grasses*, t. 26, 15 avril 1935.
DUNCAN. — *J. Eng. Chemis.*, t. 26, p. 211, 1934.
KALINOV. — *Melliand Textilber*, n° 1, 1931.
KILLEFFER. — *J. Ind. Eng. Chem.*, t. 25, p. 138, 1933.
KLING. — *Melliand Textilber*, n° 2, 1931.
— *Chemiker Ztg.*, t. 58, p. 557, 1934.
LEDERER. — *Seifens Z.*, p. 13, 1932.
LINDNER. — *Fettchem. Umschau*, p. 274, 1932.
LUSH. — *The Industrial Chemist.*, juin 1927.
MOSCHKIN. — *Maslob. Shirow Djels*, n° 4, 1928.
NORMAN. — *Z. Angew. Ch.*, t. 44, p. 714, 1931.
ODA. — *J. Eng. Chemis. Japon*, 35, 349, B. 1932.
SCHMIDT. — *Ber. Chem. Ges.*, t. 53, p. 2051, 1931.
SCHRAUT. — *Ber. Chem. Ges.*, t. 64, p. 1314-1318.
— *Seifens. Ztg.*, p. 13, 1931.
— *Seifensr. Ztg.*, p. 61-63, 1931.
STADLINGER. — *Fettchem Umschau*, p. 217, 1932, p. 30, 1933.
TANAKA. — *J. Soc. Chem. Ind. Jap.*, 1933.
TAUSSKY. — *Matières grasses*, t. 27, nov. 1935 et t. 28, juillet 1936.

Techniques d'analyse.

- BIFFEN et DEE SNELL. — *J. Ind. Eng. Chem. Anal.*, t. 7, p. 235, 1935.
BURTON. — *J. Int. Soc. Leather Trades Chem.*, p. 293, 1933.
COMMERCIAL standard C. S. 43.52, — « Grading of sulfonated saponifiable type ». *Bur. Stand.*, janv. 1933.
DE GROOTE KAISER. — *Ind. Eng. Chem. Anal.*, t. 3, p. 243, 1931.

- HART. — *Ind. Eng. Chem. Anal.*, t. 4, p. 411, 1932 ; t. 5, p. 413, 1933 ;
t. 6, p. 220, 1934 ; t. 7, p. 138, 1935.
- KILLEFER. — *Matières grasses*, t. 25, p. 10020, 1933.
- KLING. — *Melliand. Textilber*, t. 15, 1934.
- LANG. — *Ind. Eng. Chem.*, t. 20, p. 693, 1928.
- LEVKOWITCH. — *Huiles, graisses et cires*, 3^e vol.
- LINDNER. — *Fett. Umschau*, t. 40, 93, 1933.
- MUNAY. — *J. Soc. Chem. Ind.*, t. 51, p. 393, 1932.
- RIESS. — *Fett. Umschau*, t. 41, p. 199, 1934.
— *Collegium*, p. 717, 1930.
- ROBBE. — *Matières grasses*, t. 28, p. 10098, 1936.
- SUTER et OBEIG. — *J. Am. Chem. Soc.*, t. 56, p. 677, 1934.
- HALLMUTH Jahn. — *Chemiker Zeitung*, t. 57, p. 383, 1933.
- SWINDELLS. — *Dyer*, t. 73, p. 120, 1935.
-

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION.....	7
PREMIÈRE PARTIE. Historique	10
Préparation des alcools gras.....	13
Hydrogénation des huiles.....	15
Sulfonation.....	17
DEUXIÈME PARTIE. Analyse	21
Méthode de Hart.....	22
Méthode de Herbig.....	23
Méthode de Swindell.....	25
Méthode de Lindner.....	25
Méthode de Biffen, Dee Snell.....	26
Méthode proposée.....	28
Conditions expérimentales.....	36
Analyse chimique.....	39
Résultats.....	46
TROISIÈME PARTIE. Analyse de différents produits	50
a) Dérivés esters sulfuriques.....	50
b) Mélange de 2 alcools gras sulfonés.....	72
c) Sulforicínates.....	74
d) Dérivés sulfonés vrais.....	80
BIBLIOGRAPHIE.....	98
